

**А.М.Правилон**

# **Фотопроцессы в молекулярных газах**



**МОСКВА  
ЭНЕРГОАТОМИЗДАТ  
1992**

Г92  
7849

УДК 535.3+539.19+541.14

Правилон А. М. Фотопроцессы в молекулярных газах. – М.: Энергоатомиздат, 1992. – 352 с. – ISBN 5-283-03925-0.

Рассмотрены фотопроцессы в малых (двух-трехатомных) молекулах: поглощение фотонов и распад образующихся при этом возбужденных состояний молекул, а также рекомбинация их фрагментов, сопровождающаяся излучением в ближней инфракрасной, видимой, ультрафиолетовой и вакуумной ультрафиолетовой областях спектра (электронно-колебательно-вращательные переходы). Введена систематика, обсуждены общие закономерности этих процессов. Проанализированы количественные данные об этих процессах для 38 молекул, проведен анализ их достоверности и диапазона условий, в которых они могут применяться.

Для научных работников, аспирантов и студентов, специализирующихся в физико-химии плазмы, химической физике, лазерной технике, астрономии, астрофизике.

Табл. 29. Ил. 109. Библиогр.: 498 назв.

Рецензент А. В. Елецкий

26545-92

П 1604120000-259 25-91  
051(01)-92

ISBN 5-283-03925-0

© Автор, 1992

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Цель этой книги – обобщение полученных за последние годы сведений о фотопроцессах в малых свободных молекулах и свойствах возбужденных состояний этих молекул.

Эта информация необходима для описания широкого круга процессов, происходящих в верхних слоях атмосферы Земли и других планет, в газовых лазерах, плазме, пламенах, ударных трубах и т. д. Неудивительно поэтому, что исследованию свойств возбужденных состояний свободных молекул посвящено большое количество теоретических и экспериментальных работ. Число их непрерывно растет. Свойства эти изучаются с помощью спектроскопических и фотохимических методов, исследуются процессы рассеяния фрагментов молекул друг на друге, в том числе сопровождающиеся излучением фотона, рассчитываются кривые и поверхности потенциальной энергии, динамика их заселения и распада.

К самым информативным методам исследования свойств возбужденных состояний свободных молекул относятся методы исследования фотопроцессов – фотопоглощения, люминесценции, фотораспада, хемилюминесценции. Можно утверждать, что большая часть наших сведений о данном предмете получена с помощью именно таких методов. Анализу полученной спектроскопической и фотохимической информации посвящено множество обзоров и монографий. Недостатком многочисленных обзоров является узкий круг рассматриваемых в них проблем, монографий – не критичность, совершенно неизбежная при огромном объеме обработанной информации. Последняя из монографий по фотохимии – книга Х. Окабе "Фотохимия малых молекул" – вышла более 10 лет назад; сведения, приведенные в ней, довольно сильно устарели. Монографии, в которых рассматривался бы весь комплекс аспектов исследования газофазных хемилюминесцентных процессов, а также критический анализ фактического материала, вообще отсутствуют.



Основное внимание в данной книге уделено изложению и анализу количественных данных:

1) о спектрах поглощения двух- и трехатомных молекул, каналах распада их возбужденных состояний (люминесценция, ударная дезактивация, диссоциация, преддиссоциация, другие безызлучательные процессы), временах жизни возбужденных состояний, сечениях их дезактивации, колебательно-вращательной релаксации, абсолютных квантовых выходах люминесценции и образования продуктов фотораспада (фотофрагментов) молекул. Рассматриваются механизмы этих процессов;

2) о рекомбинации фрагментов свободных молекул, сопровождающихся излучением в ближней инфракрасной (ИК), видимой, ультрафиолетовой (УФ) и вакуумной ультрафиолетовой (ВУФ) областях спектра (электронно-колебательно-вращательные переходы), спектральном распределении констант скорости этих процессов, их механизме.

Проводится анализ достоверности всех приводимых количественных данных и диапазонов условий, в которых они могут применяться. Автор намеренно ограничился кругом двух- и трехатомных молекул, чтобы повысить уровень достоверности оценки проводимых данных. Значительную часть рассматриваемых молекул он исследовал вместе со своими коллегами.

Фактический материал представлен для 38 молекул, имеющих заметное ( $> 10^2$  Па) давление пара при температурах, близких к комнатным.

В гл. 1 вводятся определения обсуждаемых процессов, их количественных характеристик, рассматриваются общие закономерности фотопоглощения и спонтанных процессов распада возбужденных состояний. Основное внимание уделено тем аспектам обсуждаемых вопросов, которые по тем или иным причинам не рассматривались в широкодоступной литературе ранее.

В гл. 2 вводятся определения хемилюминесцентных процессов и их количественных характеристик. Рассматриваются общие закономерности процессов рекомбинации с излучением и индуцированных столкновениями процессов распада возбужденных состояний молекул.

В гл. 3 и 4 рассматриваются фотопроцессы в двух-, трехатомных молекулах.

В книге использован материал, вышедший из печати примерно до середины 1988 г. Наиболее значимые, существенно изме-

няющие наши представления о рассматриваемом предмете данные, опубликованные позже или не вошедшие по какой-либо причине в монографию, изложены в дополнении.

Толчком к написанию этой книги послужило сотрудничество автора с коллегами по Автоматизированной системе научных исследований (АСНИ) в области физико-химической газовой динамики АВОГАДРО. Автор глубоко благодарен главному конструктору АСНИ проф. С. А. Лосеву за поддержку и полезные дискуссии, которые во многом определили направленность книги. Автор выражает искреннюю признательность А. Б. Алексееву за полезные критические замечания по рукописи гл. 1 и 2, а также И. М. Марковой, Е. А. Правилу, И. И. Сидорову и О. Д. Шестакову за большую помощь в подготовке рукописи.

Автор



## Список наиболее часто используемых сокращений и обозначений (см. также § 1.1, 2.1)

(В скобках указана страница, на которой впервые вводится обозначение или сокращение)

КПЭ	— кривая потенциальной энергии (с. 20)
ППЭ	— поверхность потенциальной энергии (с. 19)
РКР	— Ридберга—Кляйна—Риса (с. 91)
С—О	— спин-орбитальный (с. 21)
ФФК	— фактор (коэффициент) Франка—Кондона ( $q_{\nu' \nu''}$ ) (с. 32)
ЭКВ	— электронно-колебательно-вращательный (ровибронный) (с. 7)
AB	— молекула, A, B и т. д., ее фрагменты (атомы, радикалы, молекулы) (с. 9, 10)
[AB], [A] и т. д.	— концентрация AB, A и т. д. (с. 13)
$f, f_{\nu' \nu''}$	— сила осциллятора ЭКВ оптического перехода, сила осциллятора отдельной ЭК полосы поглощения (с. 33)
$I_p$	— потенциал ионизации (с. 7)
$k(\lambda), \text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$	— коэффициент поглощения (с. 33)
$k_{\nu} \text{с}^{-1}$	— константа скорости гироскопической (кориолисовой) преддиссоциации (с. 48)
M	— частица — третье тело (атом, радикал, молекула, стенка) (с. 9, 10)
R	— межъядерное расстояние (с. 32)
$R_e$	— равновесное межъядерное расстояние в двухатомной молекуле;
$R_e', R_e'', R_e^X$	— равновесные межъядерные расстояния в верхнем, нижнем или основном состояниях соответственно (с. 36, 37)
$R_{nm}(R_A \leftarrow B), R_{nm\nu' \nu''}(R_A, \nu' \leftarrow B, \nu'')$	— моменты перехода электронный между состояниями $n, m$ (A, B) и между уровнями $\nu', \nu''$ (A, $\nu'$ ; B, $\nu''$ ) (с. 28, 29)
$\mu_{AB}$	— приведенная масса молекулы AB (с. 70)
$*, \#$	— электронно-колебательно-вращательное и колебательно-вращательное возбуждение (с. 9, 10, 12)
$\lambda_{\text{пор}}$	— пороговая длина волны излучения, меньше которой энергетически возможен тот или иной фотопроецесс (с. 91)
$\nu, \text{см}^{-1}$	— волновое число оптического перехода (с. 33)
$\sigma_{AB}(\lambda), \sigma_i^{AB}(\lambda), \text{см}^2$	— сечения поглощения молекулы AB полное и парциальное, соответствующее $i$ -му процессу (с. 14, 15)
$\tau_{\text{ж}}(\tau_{AB^*})$	— время жизни частицы (с. 10)
$\tau_{\text{рад}}(\tau_{\text{рад}}^{AB^*})$	— радиационное время жизни частицы (с. 34)
$\Psi(r, Q)$	— полная волновая функция (с. 17)
$\Psi_{ev}(r, Q); \Phi(r, Q) \Phi(r, Q_0); \chi(Q)$	— электронно-колебательная, электронная и колебательная волновые функции в адиабатических приближениях (с. 18)

## ВВЕДЕНИЕ

Предмет данной книги — фотопроецессы в свободных молекулах. Под свободными будем понимать молекулы, находящиеся в условиях, допускающих свободный разлет их фрагментов без осуществления клеточного эффекта [124], т. е. молекулы в газовой фазе при не слишком больших ( $< 10^6$  Па) давлениях. Под фотопроецессами — совокупность процессов, происходящих при поглощении фотона или заканчивающихся излучением фотона, т. е. все процессы, сопровождающиеся оптическими переходами.

Фотопроецессы очень многообразны. Это процессы фотолиза при оптических колебательно-вращательных переходах, одно-квантовых и многоквантовых, или при одно- и многоквантовых электронно-колебательно-вращательных (ЭКВ) переходах между электронными состояниями молекул и их ионов. Это процессы, сопровождающиеся излучением фотона и вызываемые столкновениями нейтральных и заряженных частиц. В данной книге мы ограничимся фотопроецессами при одноквантовых ЭКВ-переходах между электронными состояниями молекул, лежащими ниже потенциала их ионизации ( $I_p$ ) и наблюдаемыми при фотолизе молекул или при рекомбинации фрагментов молекул в единое целое.

Предполагается, что читатели книги знакомы с основами атомной и молекулярной спектроскопии и химической кинетики. Они изложены в общедоступных монографиях (см., например, [15, 25, 26, 36, 39, 42, 48, 78]) и здесь, в случае необходимости, приведены в виде справочных данных. Подробнее рассмотрены общие закономерности фотопроецессов, выявленные в последние 10–15 лет и не обсуждавшиеся в монографиях ранее.

Таких сведений накопилось довольно много, поскольку исследование первичных процессов фотолиза и хемилюминесценции в газовой фазе — молодые отрасли химической физики. Молодые, несмотря на то, что первый закон фотохимии, согласо-



но которому фотохимические превращения вызываются только тем светом, который поглощается, был теоретически сформулирован Гротгусом в 1817 г., а первые описания послесвечения азота относятся к 1865 г. Подавляющая часть количественной информации о первичных процессах фотолиза и процессов рекомбинации с излучением получена в последние 20 лет.

Спрос на количественные данные о фотопроцессах очень сильно опережает предложение. Причина дефицита информации – теоретические и методические сложности, возникающие при их исследовании. Фотопроцессы – сугубо неравновесные реакции, и их количественные характеристики (сечения, квантовые выходы, константы) зависят от состояния вовлеченных в процесс частиц. Частицы эти – часто атомы и радикалы в основных и метастабильных состояниях. Очень трудно измерить их концентрацию, не "повредив", т. е. идентифицировав, их состояние, очень трудно получить их в достаточном для исследования хемилюминесцентных реакций количестве.

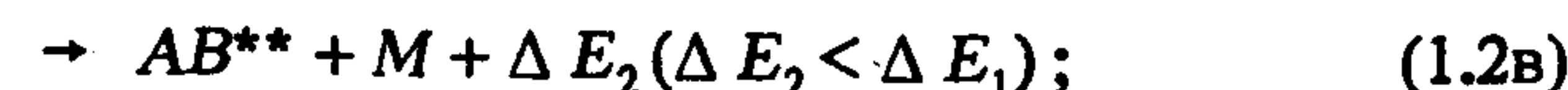
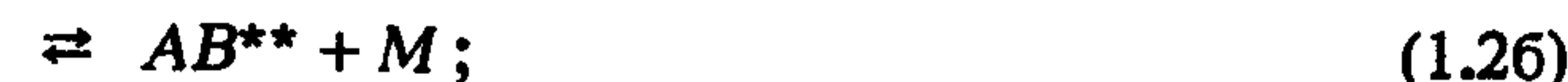
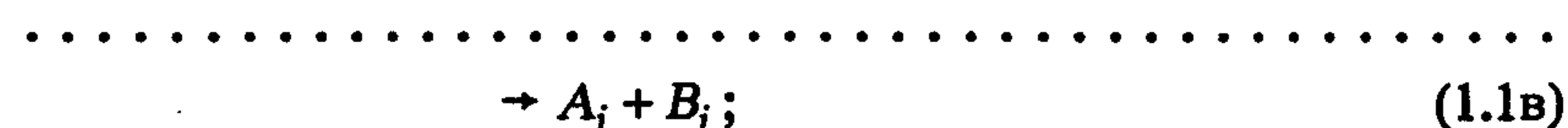
Недостаток места не позволяет описать методы количественных исследований фотопроцессов. Для знакомства с ними можно порекомендовать монографии и обзоры [33, 36, 48, 65, 74], а также ссылки в них (далее будем писать "сс.")

## Глава 1. ФОТОЛИЗ СВОБОДНЫХ МОЛЕКУЛ

### 1.1. ОПРЕДЕЛЕНИЯ [36, 48, 54, 73]<sup>1</sup>

Что следует понимать под первичными и вторичными процессами фотолиза молекул? Интуитивно это понимает каждый фотохимик. Однако понятия эти в газофазной фотохимии и фотохимии конденсированных систем совсем разные. Кроме того, терминология в этой области науки не устоялась, и определения основных понятий в широко известных монографиях или отсутствуют, или недостаточно точны, несогласованны. Все это приводит к терминологической путанице, ошибкам, заблуждениям. Поэтому в начале данной главы введем некоторые определения, которыми и будем пользоваться в дальнейшем.

Рассмотрим процессы, происходящие при фотолизе свободной молекулы потоком фотонов с энергией  $h\nu$  (считаем, что  $h\nu < I_p$ , рис. 1.1):



<sup>1</sup> Здесь и далее в заголовках даются ссылки на работы, в которых обсуждается данный вопрос.



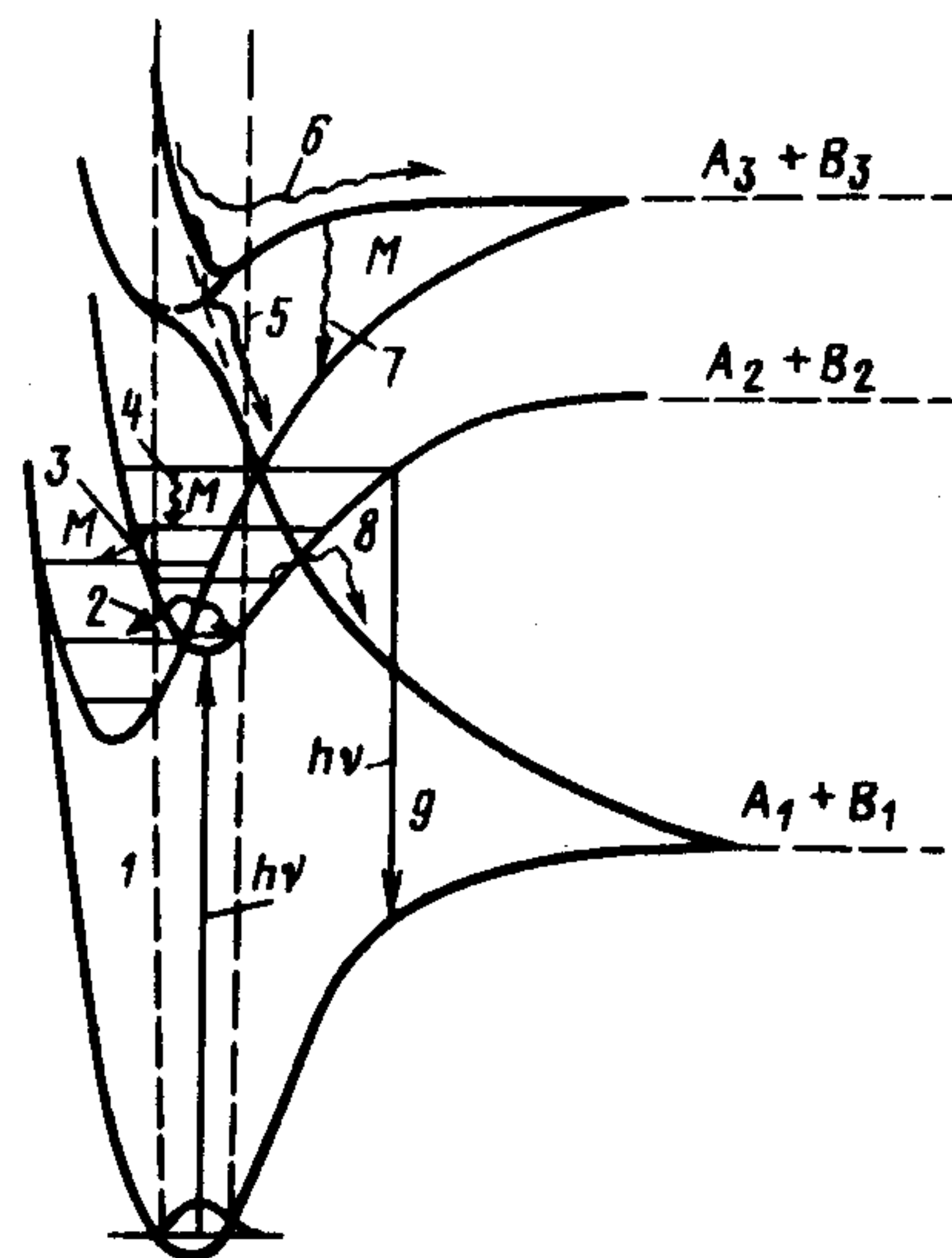


Рис. 1.1. Процессы, происходящие при поглощении молекулой фотона:

1 — поглощение фотона; 2 — внутренняя конверсия в другое связанное состояние; 3 — индуцированный столкновениями переход в другое связанное состояние с не слишком большой потерей энергии; 4 — колебательно-вращательная релаксация в пределах одного состояния; 5 — диабатический распад связывающего состояния, спонтанный или индуцированный столкновениями; 6 — диссоциация; 7 — электронная дезактивация; 8 — преддиссоциация, спонтанная или индуцированная столкновениями; 9 — люминесценция



Здесь  $AB^*(\nu, J)$  — ЭКВ-(ровибронные) состояния двух- или многоатомной молекулы, образующиеся при поглощении молекулой  $AB$  фотона с энергией  $h\nu$ ,  $AB^{**}$  — все другие ровибронные, в том числе колебательно-вращательно возбужденное основное состояние молекулы,  $A_i, B_i$  — ее фрагменты.

Процессы фотолиза подразделяются обычно на первичные и вторичные [36, с. 476; 48, с. 74].

1. **Первичные процессы фотолиза** — процессы поглощения фотона молекулой  $AB$  и процессы распада образовавшегося при этом ровибронного состояния  $AB^*(\nu, J)$ , протекающие без участия частиц — третьих тел  $M$  (любая из частиц среды, стенка).

Это — процессы образования  $AB^*(\nu, J)$  (время оптического перехода  $\sim 10^{-15}$  с).

Диссоциация [время жизни  $AB^*(\nu, J)$ ,  $\tau_{AB^*} \leq 10^{-12}$  с для двухатомной молекулы], преддиссоциация ( $\tau_{AB^*} \geq 10^{-13}$  с), диабатический распад связанного или отталкивательного состояния

$AB^*(\nu, J)$  ( $\tau_{AB^*} \geq 10^{-13}$  с) на продукты  $A_i$  и  $B_i$ , в том числе находящиеся в возбужденных состояниях [реакции (1.1а)–(1.1в)];

люминесценция молекулы  $AB^*(\nu, J)$ , не подвергшейся ударной электронной дезактивации или колебательно-вращательной релаксации (см. ниже) [ $\tau_{AB^*} \geq 10^{-9}$  с, реакция (1.1г)];

процессы спонтанной внутренней конверсии в другое связанное электронное состояние  $AB^{**}$ , в том числе процессы интеркомбинационной конверсии [ $\tau_{AB^*} \geq 10^{-13}$  с, реакции (1.1д)].

2. **Процессы фотораспада молекулы  $AB$**  — первичные процессы фотолиза, приводящие к уменьшению концентрации  $AB$  [ $AB$ ], т. е. поглощение фотона плюс диссоциация, преддиссоциация, диабатический распад  $AB^*(\nu, J)$  на фрагменты молекулы  $AB$ .

3. **Вторичные процессы фотолиза** — процессы, происходящие при столкновении  $AB^*(\nu, J)$  с частицей — третьим телом и вслед за этим столкновением, а также процессы, происходящие с продуктами фотораспада  $AB$ .

Это — ударная дезактивация  $AB^*(\nu, J)$  в другое электронное состояние, в том числе основное (электронная дезактивация), — процесс, протекающий с большой потерей энергии ( $\Delta E_1$ ) молекулой  $AB^*(\nu, J)$  и исключающей возможность возвращения в электронное состояние  $AB^*$  [реакция (1.2а)];

индуцированная столкновением внутренняя конверсия в другое связанное электронное состояние, протекающая с малой потерей энергии возбуждения  $AB^*(\nu, J)$  и допускающая обратный переход в состояние  $AB(\nu, J)$  [реакция (1.2б)];

такой же процесс, протекающий с большей потерей энергии ( $\Delta E_2$ ) и допускающий обратный переход только на более низкие колебательно-вращательные уровни  $AB^*(\nu - \Delta\nu, J - \Delta J)$  [реакция (1.2в)];

колебательно-вращательная релаксация  $AB^*(\nu, J)$  в пределах одного электронного состояния [реакция (1.2г)];

индуцированные столкновениями преддиссоциация и диабатический распад  $AB^*(\nu, J)$  на фрагменты  $AB$ , в том числе совпадающие по виду с продуктами фотораспада (иначе, первичными продуктами фотолиза или первичными фотопродуктами)  $AB$  [реакция (1.2д)];

реакция с участием  $AB^*(\nu, J)$  [реакция (1.2е)];

процессы распада (спонтанные и индуцированные столкновениями) состояний  $AB^*(\nu - \Delta\nu, J - \Delta J)$ ,  $AB$ -диссоциация, преддиссоциация, диабатический распад, люминесценция, реакции и т. д. [реакция (1.2ж)];

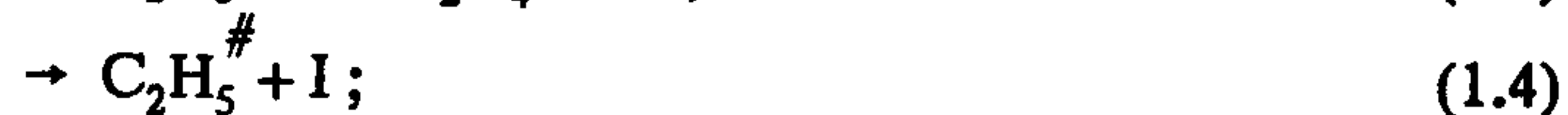
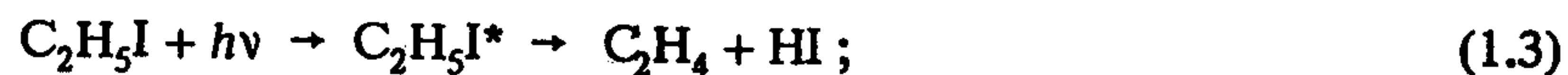


это также процессы спонтанного распада одного из продуктов фотораспада  $AB \rightarrow B$  на фрагменты, в том числе совпадающие по виду с каким-либо из продуктов фотораспада  $AB$  [реакция (1.2з)], реакции продуктов фотораспада  $AB$  [реакция (1.2и)], их люминесценция [реакция (1.2к)], электронная дезактивация [реакция (1.2л)], колебательно-вращательная релаксация [реакция (1.2м)] и т.д.

Нойес, Лейтон [339, с. 153], а вслед за ними Окабе [48, с. 74] предложили в число первичных включать также процессы, происходящие с участием  $AB^*$  ( $\nu, J$ ) и частиц – третьих тел [реакции (1.2а) – (1.2ж)], а вторичными считать процессы, протекающие только с участием продуктов фотораспада –  $B_i, C_i$  [реакции (1.2з) – (1.2м)]. Для газовой фазы такое определение методически неправильно по следующей причине: абсолютный квантовый выход первичных процессов фотолиза (см. ниже) в этом случае зависит от рода и давления газов-третьих тел, отношения площади поверхности реактора к его объему и т. д., т. е. не является молекулярной константой, характеризующей свойства молекулы.

Реакции (1.2а)–(1.2ж) – обычные моно-, би-, тримолекулярные реакции с участием возбужденных частиц, не находящихся в термодинамическом равновесии с окружающей средой, и должны описываться не с помощью понятия абсолютного квантового выхода, а с помощью констант скорости реакций, зависящих от состояния  $AB^*, AB^{**}$ .

При практическом применении используемого нами определения первичного процесса фотолиза могут возникнуть некоторые методические сложности, проистекающие из того, что первичные и вторичные продукты фотолиза, образующиеся в реакциях (1.1а)–(1.1в) и (1.2з), т. е. в процессах распада  $AB^*$  ( $\nu, J$ ) и спонтанного распада продукта распада  $AB^*$  ( $\nu, J$ ) –  $B$ , могут совпадать по виду (но, как правило, не по уносимой энергии, в том числе кинетической). Например, молекула этилена при фотолизе  $C_2H_5I$  может образоваться двумя путями – (1.3) или (1.4), (1.5) [61]:



( $\#$  – колебательно-вращательное возбуждение).

В случае, если реакция (1.3) – диссоциация или разрешенная преддиссоциация ( $\tau_{C_2H_5I} < 10^{-11}$  с), установить, является ли  $C_2H_4$  первичным или вторичным продуктом фотолиза, можно, исследуя зависимость абсолютного квантового выхода образования  $C_2H_4$  от давления термализатора колебательного возбуждения или акцептора радикалов  $C_2H_5$ : скорость реакции (1.5) в данном случае должна быть много меньше, чем скорость реакции (1.3) [61]. Если же реакция (1.3) – сильно запрещенный процесс преддиссоциации, то для установления механизма образования  $C_2H_4$  могут быть полезными исследования динамики образования и углового распределения  $C_2H_4$  и других продуктов фотолиза за  $C_2H_5I$ . Процессы, подобные (1.5), характерны для фотолиза больших молекул, но, в принципе, могут иметь место и при фотолизе трехатомных.

4. Абсолютный квантовый выход продукта фотолиза  $AB$ , в том числе продукта фотораспада  $AB \rightarrow B_i$  – отношение изменения концентрации продукта фотолиза в единицу времени или за световой импульс к количеству поглощенных в единице объема фотонов, вызвавших это изменение (плотности поглощенного излучения) –  $n_{hv}(\lambda)$  [фотон/(см<sup>3</sup>·с)] или  $N_{hv}(\lambda)$  [фотон/см<sup>3</sup>]:

$$\Phi_{B_i}^{AB}(\lambda) = \frac{d[B_i]/dt}{n_{hv}(\lambda)}; \quad (1.6)$$

$$\Phi_{B_i}^{AB}(\lambda) = d[B_i]/N_{hv}(\lambda). \quad (1.6a)$$

Определение (1.6) годится для стационарного фотолиза, (1.6а) – для импульсного.

5. Абсолютный квантовый выход  $i$ -го процесса фотораспада  $AB$  – отношение взятого со знаком “–” изменения концентрации фотолизируемых частиц  $AB$  за счет  $i$ -го процесса в единицу времени или за световой импульс к плотности поглощаемого излучения:

$$\varphi_i^{AB}(\lambda) = -\frac{\{d[AB]/dt\}_i}{n_{hv}(\lambda)}; \quad (1.7)$$

$$\varphi_i^{AB}(\lambda) = \frac{\{d[AB]\}_i}{N_{hv}(\lambda)}. \quad (1.7a)$$

Очевидно, что для процессов фотораспада

$$\Phi_{A_i}^{AB}(\lambda) = \Phi_{B_i}^{AB}(\lambda) = \varphi_i^{AB}(\lambda) \leq 1.$$



## 6. Абсолютный квантовый выход фотораспада АВ

$$\varphi_{AB}(\lambda) = \sum_i \varphi_i^{AB}(\lambda). \quad (1.8)$$

Очевидно, что  $\varphi_{AB}(\lambda) \leq 1$ ; меньше единицы он может быть в том случае, если при данной концентрации частиц – третьих тел  $M$ , в том числе и АВ, скорость распада  $AB^*$  ( $\nu, J$ ) и индуцированные столкновениями потери энергии возбуждения  $AB^*$  ( $\nu, J$ ) до уровня, более низкого, чем порог распада  $AB^*$  ( $\nu, J$ ) на фрагменты [реакции (1.1а)–(1.1в)], сравнимы (см. п. 1.2.8).

7. Абсолютный квантовый выход фотолюминесценции АВ или фотолюминесценции продуктов фотораспада АВ –  $B_k$  – отношение количества излученных из единицы объема фотонов [в единицу времени или за световой импульс  $n_\pi = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} n_\pi(\lambda) d\lambda$  (фотон/(см<sup>3</sup>·с) или  $N_\pi = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} N_\pi(\lambda) d\lambda$  (фотон/(см<sup>3</sup>·имп.))] к плотности поглощенного излучения:

$$\Phi_\pi^{AB}(\lambda) = n_{\pi}^{AB} / n_{hv}(\lambda); \quad (1.9)$$

$$\Phi_\pi^{AB}(\lambda) = N_\pi^{AB} / N_{hv}(\lambda). \quad (1.9a)$$

Здесь  $n_{\pi}^{AB}(\lambda)$ ,  $N_\pi^{AB}$  [фотон/(см<sup>3</sup>·с·нм)] – спектр люминесценции  $\lambda_1, \lambda_2$  – его границы. Абсолютный квантовый выход люминесценции, так же как и  $\Phi_{B_i}^{AB}(\lambda)$ ,  $\varphi_i^{AB}(\lambda)$ , в общем случае есть функция длины волны возбуждающего излучения.

Существенные отличия определений (1.6)–(1.9а) от приведенных в [38, с. 476; 48, с. 150] состоят в том, что здесь абсолютным квантовым выходом первичных продуктов или процесса именуется только выход, измеренный при использовании монохроматического излучения в интервале  $\lambda \pm \Delta\lambda$ , в котором  $\Phi_{B_i}^{AB}(\lambda) \neq f(\lambda)$  (как будет показано далее, это существенно), и в единице объема (а не во всей кювете, как в [48, с. 150]), где  $n_{hv}(\lambda) = \text{const}$ . Последнее замечание существенно при исследовании вторичных процессов, скорость которых может зависеть от  $n_{hv}(\lambda)$ ,  $N_{hv}(\lambda)$ .

8. Абсолютный интегральный квантовый выход  $i$ -го процесса фотораспада АВ по полосе поглощения АВ  $\lambda_1 - \lambda_2$  – отношение площади под спектральной зависимостью парциального сечения поглощения АВ –  $\sigma_i^{AB}(\lambda)$ , приводящего к  $i$ -му процессу, к

общей площади под спектром поглощения АВ –  $\sigma_{AB}(\lambda)$  по всей полосе:

$$\varphi_i^{AB} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \varphi_i^{AB}(\lambda) \sigma_{AB}(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_{AB}(\lambda) d\lambda} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_i^{AB}(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_{AB}(\lambda) d\lambda}. \quad (1.10)$$

Это фактически отношение силы осциллятора оптического перехода, приводящего к фотораспаду по  $i$ -му каналу, к сумме сил осциллятора всех переходов, имеющих место в данной полосе. Величина  $\varphi_i^{AB}$  характеризует вероятность оптического перехода, приводящего к фотораспаду АВ по  $i$ -му каналу, и весьма полезна для теоретического рассмотрения.

9. Абсолютный интегральный квантовый выход образования продукта фотораспада АВ –  $B_i$ :

$$\Phi_{B_i}^{AB} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \Phi_{B_i}^{AB}(\lambda) \sigma_{AB}(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_{AB}(\lambda) d\lambda} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_i^{AB}(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_{AB}(\lambda) d\lambda} = \varphi_i^{AB}. \quad (1.11)$$

10. Наблюдаемый квантовый выход  $i$ -го первичного фотопроцесса по полосе  $\lambda_j - \lambda_k$ :

$$\begin{aligned} \eta \varphi_i^{AB}(\lambda_j - \lambda_k) = & \frac{\int_{\lambda_j}^{\lambda_k} \varphi_i^{AB}(\lambda) J_0 \{1 - \exp(-\sigma_{AB}(\lambda) [AB] l)\} d\lambda}{\int_{\lambda_j}^{\lambda_k} J_0(\lambda) \{1 - \exp(-\sigma_{AB}(\lambda) [AB] l)\} d\lambda}. \end{aligned} \quad (1.12)$$

Здесь  $J_0(\lambda)$  (фотон/нм) – спектр проходящего в фотохимическую кювету излучения используемого источника света;  $l$  – длина кюветы.



12. Наблюдаемый квантовый выход образования фотопродукта  $B_i$ :

$$\begin{aligned} {}^n\Phi_{B_i}^{AB}(\lambda_i - \lambda_k) = \\ \frac{\int_{\lambda_j}^{\lambda_k} \Phi_{B_i}^{AB}(\lambda) J_0(\lambda) \{1 - \exp(-\sigma_{AB}(\lambda)[AB]l)\} d\lambda}{\int_{\lambda_j}^{\lambda_k} J_0(\lambda) \{1 - \exp(-\sigma_{AB}(\lambda)[AB]l)\} d\lambda} \end{aligned} \quad (1.13)$$

В общем случае значения  ${}^n\Phi_{B_i}^{AB}$  и  ${}^n\Phi^{AB}$  определяются взаимным расположением кривых  $\tau_0(\lambda)$ ,  $\sigma_{AB}(\lambda)$ ,  $\Phi_{B_i}^{AB}(\lambda)$  [или  $\Phi_i^{AB}(\lambda)$ ], величинами  $[AB]$ ,  $l$ ; следовательно, наблюдаемые квантовые выходы зависят от условий эксперимента, т. е. являются величинами несопоставимыми (см. подробнее в [54]).

## 1.2. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОТОПОГЛОЩЕНИЯ И СПОНТАННЫХ ПРОЦЕССОВ РАСПАДА ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛ

Закономерности процессов поглощения свободной молекулой фотона, распада образующихся при этом релаксационных состояний и вторичных процессов фотоллиза описаны в той или иной мере во множестве монографий, обзоров и оригинальных работ. Нет смысла повторять изложенные, например, в прекрасных монографиях Герцберга [25–27] основы спектроскопии двух- и многоатомных молекул, а также закономерности спонтанных безызлучательных процессов, би- и тримолекулярных реакций, описанию которых посвящено много книг (см., например, [39, 44, 46]). Поэтому в гл. 1 и 2 будем уделять внимание тем закономерностям, определяющим протекание всех по порядку процессов, происходящих при поглощении молекулой  $AB$  фотона и вслед за ним (как спонтанных, так и индуцированных столкновениями), которым по тем или иным причинам не уделяли достаточного внимания в общеизвестных и доступных монографиях. Остальные необходимые для понимания последующих глав сведения даются в краткой справочной форме. В § 1.2 рассмотрим закономерности спонтанных процессов; процессы, происходящие при столкновениях частиц, рассмотрены в § 2.2.

### 1.2.1. Полные и электронные волновые функции. Адиабатическое приближение. "Замешивание" состояний [26, 88]

Полная энергия молекулы, если пренебречь магнитными взаимодействиями, определяется кинетической и потенциальной энергией электронов и ядер. Соответствующие члены входят и в полный гамильтониан  $H$  уравнения Шредингера для полной волновой функции:

$$[H(\tau, Q) - E]\Psi(\tau, Q) = 0, \quad (1.14)$$

где  $\tau(x_i, y_i, z_i)$ ;  $Q(x_i, y_i, z_i)$  – координаты электронов и ядер соответственно. Операторы кинетической энергии, входящие в  $H$ , являются функциями координат только электронов или только ядер:

$$T_e(\tau) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial \tau_i^2}; \quad (1.15)$$

$$T_N(Q) = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_k \frac{1}{M_k} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2}, \quad (1.16)$$

где  $m$ ,  $M_k$  – масса электрона и  $k$ -го ядра соответственно. Сложнее обстоит дело с потенциальной энергией внутримолекулярного взаимодействия, представляющей собой кулоновскую потенциальную энергию взаимодействия электронов и ядер между собой и друг с другом, – она является функцией обеих переменных  $V(\tau, Q)$ . Масса электронов много меньше массы ядер, и время перестройки электронного облака ( $\sim 10^{-15}$ – $10^{-16}$  с) много меньше периода колебаний ядер ( $\sim 10^{-13}$  с). Поэтому электроны точно "отслеживают" положение ядер; кулоновская энергия их взаимодействия друг с другом и ядрами тоже отслеживает положение ядер. Следовательно, электронная энергия молекулы – кинетическая и потенциальная энергия молекулы при неподвижных ядрах – также меняется в соответствии с положением ядер. В свою очередь, чтобы изменить положения ядер, надо произвести работу по изменению как кулоновской энергии взаимодействия ядер, так и электронной. Таким образом, потенциальная энергия взаимного расположения ядер есть сумма этих двух энергий.



Решение уравнения (1.14) возможно только в том случае, когда каким-то образом в полном гамильтониане

$$H(r, Q) = T_e(r) + T_N(Q) + V(r, Q) \quad (1.17)$$

и в (1.14) произведено разделение переменных. Существуют различные способы этого разделения и, соответственно, различные способы описания взаимодействия электронного и колебательного движений. Часто их все вместе не вполне точно называют адиабатическим приближением или приближением Борна–Оппенгеймера (Б–О) [26]. Суть всех этих приближений сводится к тому, что волновая функция записывается в виде

$$\Psi_{ev}(r, Q) = \Phi(r, Q) \chi(Q), \quad (1.18)$$

где  $\Phi(r, Q)$  и  $\chi(Q)$  – полученные тем или иным способом электронная и колебательная соответственно волновые функции (вращением пока пренебрегаем). В зависимости от способа получения и вида  $\Phi(r, Q)$  и  $\chi(Q)$  различают "грубое адиабатическое" приближение, адиабатическое приближение Б–О и адиабатическое приближение Борна–Хуанга [88].

В адиабатическом приближении Б–О  $\Phi(r, Q)$  есть решение уравнения Шредингера

$$[T_e(r) + V_e - E^{el}] \Phi(r, Q) = 0. \quad (1.19)$$

для электронов, движущихся в поле неподвижных ядер и имеющих потенциальную энергию  $V_e$ . Значения  $V_e$  являются функциями электронных координат, но зависят также и от координат ядер  $Q$ , как от параметров. Соответственно  $\Phi(r, Q)$  и собственные значения уравнения (1.19)  $E^{el}$  также зависят от  $Q$ , как от параметров. Колебательная волновая функция  $\chi(Q)$  является в этом приближении решением уравнения

$$[T_N(Q) + (V_n + E^{el}) - E] \chi(Q) = 0 \quad (1.20)$$

для ядер, колеблющихся в потенциальном поле  $E^{el} + V_n$  ( $V_n$  – потенциальная энергия взаимодействия ядер). Оператор  $V(r, Q)$  берется как сумма:

$$V(e, Q) = V_e + V_n. \quad (1.21)$$

Полученные решением уравнений (1.19), (1.20) волновые функции являются решением (1.14), если можно пренебречь величиной

$$\sum_k \frac{2}{M_k} \left\{ \frac{\partial \Phi}{\partial x_k} \frac{\partial \chi}{\partial x_k} + \frac{\partial \Phi}{\partial y_k} \frac{\partial \chi}{\partial y_k} + \right.$$

$$\left. + \frac{\partial \Phi}{\partial z_k} \frac{\partial \chi}{\partial z_k} + \chi \left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z_k^2} \right) \right\}. \quad (1.22)$$

В адиабатическом приближении Б–О потенциальную энергию ядер в данном электронном состоянии, т. е. в состоянии, описываемом  $\Phi(r, Q)$  и  $E^{el}$ , можно представить с помощью функции координат, а зависимость потенциальной энергии ядер от электронного движения будет выражаться в том, что в каждом электронном состоянии эта функция будет своя. Таким образом, в молекуле, состоящей из  $N$  ядер, эту функцию можно представить как  $3N-6$  ( $3N-5$  – для линейной молекулы)-мерную поверхность в  $3N-5$  ( $3N-4$ )-мерном пространстве. Если эта поверхность потенциальной энергии (ППЭ) имеет хотя бы один минимум (связанное электронное состояние), то минимум функции  $E^{el} + V_n$ , т. е. самый глубокий минимум этой поверхности, принимается за электронную энергию данного состояния  $E_e$ . Таким образом, в данном приближении электронно-колебательная энергия молекулярного движения (без вращения) принимается равной

$$E_{ev} = E_e + E_v, \quad (1.23)$$

где  $E_v$  – собственное значение уравнения (1.20).

С учетом вращения полная энергия молекулярного движения в адиабатическом приближении

$$E = E_e + E_v, \quad (1.24)$$

где  $E_v$  – энергия колебательно-вращательного возбуждения. В очень грубом приближении

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (1.25)$$

$$\Psi_{evr} = \Phi \chi_Q \chi_r, \quad (1.26)$$

где  $E_r$  и  $\chi_r$  – энергия и волновая функция вращения молекулы.

Следует отметить, что хотя формулы (1.17), (1.26) являются достаточно грубым приближением, в частности, вообще не годятся для вырожденных электронных состояний, в любом случае типы симметрии электронно-колебательной (вибронной) или ровибронной волновых функций получаются как прямые произведения типов симметрии электронной, колебательной и вращательной волновых функций:

$$\Gamma(\Psi_{ev}) = \Gamma(\Phi) \times \Gamma(\chi_Q); \quad (1.27)$$



$$\Gamma(\Psi_{evr}) = \Gamma(\Phi) \times \Gamma(\chi_Q) \times \Gamma(\chi_r). \quad (1.28)$$

Адиабатические приближения, даже грубые, несмотря на свою ограниченную применимость, очень полезны. Они позволяют ввести понятие об электронных состояниях, электронных, колебательных и вращательных волновых функциях, ППЭ, кривых потенциальной энергии (КПЭ) и пользоваться этими понятиями для описания процессов фотопоглощения, излучения фотона, фотодиссоциации, для установления правил отбора.

Все явления, наблюдаемые в молекуле, адиабатические приближения описать не могут; примерами таких явлений могут быть преддиссоциация и внутренняя конверсия в другое электронное состояние. Здесь принципиально нельзя разделить электронное и колебательное движения, т. е. нельзя, например, пренебречь членами в (1.22). Однако часто эти члены малы по сравнению с адиабатическими, и для решения задач о взаимном возмущении состояний можно воспользоваться аппаратом теории возмущений, т. е. представить полный гамильтониан в виде

$$H = H_0 + V. \quad (1.29)$$

где  $H_0$  – гамильтониан невозмущенного состояния с собственными значениями  $E_j^0$  и собственными функциями  $\Psi_j^0$ , а  $V$  – оператор взаимного возмущения состояний  $i$  и  $j$ , например, электронно-колебательного, электронно-вращательного.

Решения уравнения Шредингера с гамильтонианом  $H$  во втором порядке теории возмущений для энергии и первом – для волновой функции имеют вид

$$E_j = E_j^0 + V_{jj} + \sum_{i \neq j} \frac{|V_{ij}|^2}{E_j^0 - E_i^0}; \quad (1.30)$$

$$\Psi_j = \Psi_j^0 + \sum_{i \neq j} \frac{V_{ij}}{E_j^0 - E_i^0} \Psi_i^0. \quad (1.31)$$

Здесь

$$V_{ij} = \langle \Psi_i^0 | V | \Psi_j^0 \rangle \quad (1.32)$$

– матричные элементы оператора возмущения. Они не должны

быть равны нулю, иначе  $\Psi_j = \Psi_j^0$ ,  $E_j = E_j^0$ . Отсюда получается правило отбора для возмущений:

оператор  $V$ , так же как и  $H$ , полносимметричен в точечной группе симметрии молекулы [исключение составляет оператор штарковского взаимодействия (см. п. 1.2.8)]. Поэтому для того, чтобы возмущение имело место, необходимо, чтобы

$$\Gamma(\Psi_j) = \Gamma(\Psi_i), \quad (1.33)$$

т. е.

$$\Gamma(\Phi_j) = \Gamma(\Phi_i) \quad (1.33a)$$

для взаимодействия состояний с одинаковыми типами симметрии электронной волновой функции;

$$\Gamma(\Psi_{ev}^j) = \Gamma(\Psi_{ev}^i) \quad (1.336)$$

для вибронного взаимодействия;

$$\Gamma(\Psi_{er}^j) = \Gamma(\Psi_{er}^i) \quad (1.33в)$$

для электронно-вращательного взаимодействия;

$$\Gamma(\Psi_{evr}^j) = \Gamma(\Psi_{evr}^i) \quad (1.33г)$$

для ровибронного взаимодействия;

$$\Gamma(\Psi_{es}^j) = \Gamma(\Psi_{es}^i) \quad (1.33д)$$

для спин-орбитального (С-О) взаимодействия ( $\Psi_{es}$  – полная электронная волновая функция, см. п. 1.2.2).

приближенно оператор возмущения можно представить как сумму операторов, зависящих только от электронных и ядерных координат,

$$V = V_e + V_Q, \quad (1.34)$$

а волновые функции  $\Psi_j$  и  $\Psi_i$  – как произведения электронных и колебательных волновых функций. Тогда будет выполняться примерное равенство

$$\begin{aligned} V_{ij} &\approx \langle \Psi_i^{0*} | V_e + V_Q | \Psi_j^0 \rangle \approx \langle \Phi_i^{0*} \chi_i^{0*} | V_e + V_Q | \Phi_j^0 \chi_j^0 \rangle = \\ &= A_{el} \langle \chi_i^{0*} | \chi_j^0 \rangle, \end{aligned} \quad (1.35)$$

где  $A_{el}$  – матричный элемент электронного взаимодействия состояний  $i, j$ ;  $\langle \chi_i^{0*} | \chi_j^0 \rangle$  – интеграл перекрывания колебательных волновых функций этих состояний. Таким образом, при неадиабатических процессах должен соблюдаться принцип, аналогич-



ный принципу Франка–Кондона для оптических переходов (см. п. 1.2.3).

Функция вида (1.31) – разложение "истинной" волновой функции по волновым функциям, которые являются решением уравнения Шредингера для  $H$ : ее можно разложить и по волновым функциям – полному набору для оператора  $H$  [78, с. 118]:

$$\Psi_j = \sum_n a_n \Psi_n. \quad (1.36)$$

При этом

$$\sum_n |a_n|^2 = 1 \quad (1.37)$$

как следствие полноты набора  $\Psi_n$  и нормированности функции  $\Psi_j$  [78, с. 118].

### 1.2.2. Мультиплетность. Классификация "синглетных" и "триплетных" состояний в случае большого спин-орбитального взаимодействия [25, 26, 43, 45а, 58]

В предыдущем пункте электронные волновые функции рассматривались как функции только пространственных координат электронов. Однако каждый электрон имеет спин, который может ориентироваться относительно некоего выбранного направления; в соответствии с этим меняется и электронная энергия. Полная электронная волновая функция  $\Psi_{es}$  зависит как от орбитальной волновой функции  $\Phi$ , так и от спиновой функции  $\omega$ .

В случае слабого С–О-взаимодействия, описываемого в терминах  $\Lambda$ – $S$  (или  $\Lambda$ – $\Sigma$  [25, с. 156])-связи и соответствующего случаю связи Гунда  $a$ ,  $b$  спины отдельных электронов в молекуле образуют результирующий спиновой момент  $\vec{S} = \sum_i \vec{S}_i$ , а

$$\Psi_{es} = \Phi \omega \quad (1.38)$$

[26, с. 21]. Соответственно тип симметрии электронной волновой функции  $\Gamma_{es}$  равен прямому произведению типов симметрии орбитальной волновой функции на тип симметрии спиновой функции:

$$\Gamma_{es} = \Gamma(\Phi) \times \Gamma(\omega). \quad (1.39)$$

При учете спин-орбитального и других взаимодействий необходимо учитывать тип симметрии полных электронных волновых функций.

В реальных молекулах, особенно если в них присутствуют атомы с достаточно тяжелыми ядрами, концепция чисто спинового состояния, описываемого формулой (1.38), является довольно грубым приближением: полная электронная волновая функция имеет более сложный вид

$$\Psi_{es} = \Phi \omega + \xi_{es}, \quad (1.40)$$

где  $\xi_{es}$  зависит как от пространственных, так и от спиновых координат [26, с. 26]. Как следствие, состояния с различной мультиплетностью, но с одинаковым типом симметрии  $\Psi_{es}$  замешиваются<sup>1</sup>, т. е. их "истинные" волновые функции являются суперпозициями невозмущенных волновых функций, полученных в нулевом приближении без учета С–О-взаимодействия. "Истинная" волновая функция триплетного (в терминах  $\Lambda$ – $S$ -связи) состояния при синглет-триплетном взаимодействии есть

$${}^3\Psi_{es}^r = {}^3\Psi_{es}^{or} + \sum_k \frac{({}^1\Psi_{esk}^{or*} | H_{sl} | {}^3\Psi_{es}^o)}{E_{3k}^o - E_{1k}^o} {}^1\Psi_{esk}^o, \quad (1.41)$$

а синглетного

$${}^1\Psi_{es} = {}^1\Psi_{es}^o + \sum_m \sum_{r=-1}^1 \frac{({}^3\Psi_{esm}^{or*} | H_{sl} | {}^1\Psi_{es}^o)}{E_1^o - E_{3m}^o} {}^3\Psi_{esm}^{or}, \quad (1.42)$$

где  ${}^1\Psi_{esk}^o$ ,  ${}^3\Psi_{esm}^{or}$  – полные электронные волновые функции невозмущенных синглетного и триплетного состояний ( $r = -1, 0, 1$ );  $E_{1k}^o$  и  $E_{3m}^o$  – их энергии;  $H_{sl}$  – оператор С–О-взаимодействия. Суммирование производится по  $k$ -м синглетным и  $m$ -м триплетным состояниям [43, с. 218; 78, с. 292]. Расчеты с использованием точного выражения для оператора  $H_{sl}$  – чрезвычайно сложная задача. Поэтому обычно пренебрегают членами  $(l_i, s_j)$  (взаимодействием спин – другая орбита), записывая данный оператор в приближении центрального поля [43, с. 208]. Отметим, что С–О-взаимодействие и характеризующее его С–О-расщепление  $E_{sl}$  сильно зависят от заряда ядра  $Z$  и удаленности электронов

<sup>1</sup> Слова "замешиваются", "возмущаются", "взаимодействуют" надо бы брать в кавычки, поскольку нулевое приближение является грубым, и "незамешанных" состояний при наличии их взаимодействия не существует.



от тяжелых ядер; для атома водорода в триплетных состояниях  $E_{sl} \sim Z^4 / n^3$ , где  $n$  – главное квантовое число [43, с. 207].

Важным является следующее обстоятельство. Вне зависимости от силы С–О-взаимодействия и соответственно вида полной электронной волновой функции [см. (1.38) или (1.40)] замещаются состояния с одинаковым типом симметрии этих функций (1.39), т. е. поправочные члены в (1.41), (1.42) отличаются от нуля, когда  $^1\Psi_{esk}$  и  $^3\Psi_{es}^{or}$  или  $^3\Psi_{esm}^{or}$  и  $^1\Psi_{es}^0$  принадлежат к одинаковым типам симметрии в данной точечной группе. Для формулы (1.41) это означает, что хотя бы один из компонентов прямого произведения типов симметрии (неприводимых представлений) электронных орбитальной и спиновой волновых функций  $\Gamma$ -го компонента триплетного состояния должен совпадать с неприводимым представлением хотя бы одной из орбитальных волновых функций синглетных состояний, или, что то же самое, в разложении прямого произведения неприводимых представлений полной электронной волновой функции триплетного (в терминах  $\Lambda$ – $S$ -связи) состояния и хотя бы одного из  $k$  синглетных состояний должно быть полносимметричное представление [26, с. 27; 43, с. 226; 58]:

$$\Gamma(^1\Psi_{es}^{ok}) \times \Gamma(^3\Phi^0) \times \Gamma(^3\omega^0) = \Gamma_1 + \dots \quad (1.43)$$

[неприводимое представление спиновой функции синглетного состояния полносимметрично  $\Gamma(^1\omega^0) = \Gamma_1$ ]. Для формулы (1.42) аналогичный результат получается, если

$$\Gamma(^1\Phi_0^0) \times \Gamma(^3\Phi_m^0) \times \Gamma(^3\omega^0) = \Gamma_1 + \dots \quad (1.44)$$

Все это является следствием полносимметричности  $H_{sl}$  в точечной группе симметрии молекулы, включающей как пространственные, так и спиновые координаты [43, с. 228].

Классификация электронного движения в молекуле по типам симметрии при учете спин-орбитального взаимодействия зависит от геометрии молекулы, заряда ядер и т. п., поэтому для теоретико-группового анализа уравнений (1.41)–(1.44) необходимо разобраться в классификации типов связи Гунда с. Эти представления для двухатомных молекул развиты в работах Малликена (см. [58] и ссылки в ней).

Как известно, при наличии С–О-взаимодействия хотя бы в одном из атомов, входящих в состав молекулы, аксиальное электрическое поле, если оно имеется в молекуле, может не разорвать связь орбитального момента электрона  $\vec{l}$  с его спино-

вым моментом  $\vec{s}$ . В этом случае вокруг оси двухатомной молекулы  $\vec{Z}$  прецессирует полный момент импульса электрона  $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$ , и только квантовое число, соответствующее проекции полного момента  $\vec{J} = \sum_i \vec{j}_i$  на ось  $Z$ , является "хорошим". Проекция полных орбитальных моментов импульса  $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$  и спина молекулы  $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$  на ось  $Z$  ( $\Lambda$  и  $\Sigma$  соответственно) теряют смысл; вместе с ними теряют смысл и соответствующие квантовые числа  $\Lambda$  и  $S$ . Это грубое описание связи моментов в двухатомной молекуле при наличии сильного С–О-взаимодействия соответствует случаю Гунда с [25, с. 165].

Малликен в серии работ рассмотрел несколько модификаций случаев связи Гунда с.

**Случай С с близкими ядрами.** Вследствие близости ядер аксиальная составляющая электрического поля невелика, прецессия орбитального момента вокруг оси  $\vec{Z}$  слабая.  $\vec{L}$ ,  $\vec{S}$ ,  $J_a$ ,  $\Omega$  ( $J_a = J$  в атоме) – "хорошие" квантовые числа (правда, первые три не вполне). Это редко реализующийся случай.

**$\Omega$ – $\omega$ -связь.** Если молекулу можно представить как заряженный остов (CORE), характеризуемый квантовыми числами  $\Lambda_C$ ,  $\Sigma_C$ ,  $\Omega_C$ , с достаточно удаленным от него (так, чтобы взаимодействие было слабым) электроном, то состояние молекулы можно описать, рассматривая проекции орбитального и спинового моментов остова и этого электрона на межъядерную ось. К примеру, для ридберговских состояний молекул  $RI$ , где  $R = H(^2S)$ ,  $X(^2P)$  ( $X$ -атом галогена), электронная конфигурация валентной оболочки имеет вид [322]:

$$RI[(\sigma^2 \pi_R^4 \pi_I^3)^2 \Pi_{3/2} \sigma^*]_{2,1}; \quad (1.45)$$

$$RI[(\sigma^2 \pi_R^4 \pi_I^3)^2 \Pi_{1/2} \sigma^*]_{0,1}; \quad (1.46)$$

электронная конфигурация  $I_2$  в этом случае (см. п. 3.5.1)

$$I_2[(\sigma_g^2 \pi_u^4 \pi_g^3)^2 \Pi_{(3/2)g} \sigma_u^*]_{2,u}; \quad (1.47)$$

$$I_2[(\sigma_g^2 \pi_u^4 \pi_g^3)^2 \Pi_{(1/2)g} \sigma_u^*]_{0,u} \quad (1.48)$$

(в круглых скобках записана конфигурация иона  $RI^+$ ). Состояние  $RI$  характеризуется в этом случае квантовыми числами  $S_C$ ,  $\Lambda_C$ ,  $\Sigma_C$ ,  $\Omega_C$ ,  $\Omega = \Omega_C \pm 1/2$ ; спиновое квантовое число молекулы  $S$  не имеет смысла. Состояния молекулы с одинаковыми квантовыми



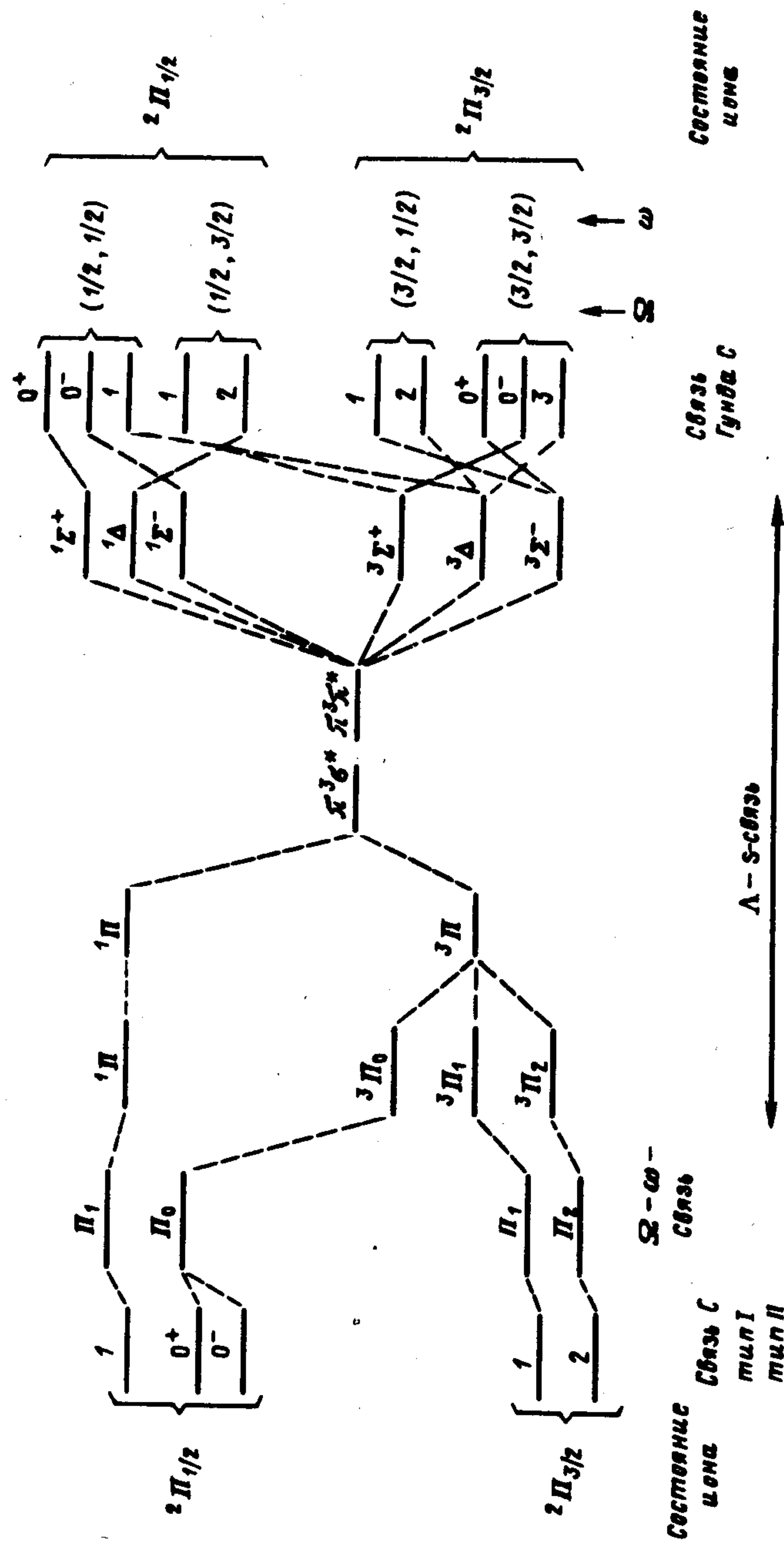


Рис. 1.2. Взаимное расположение молекулярных энергетических уровней электронной конфигурации  $\pi^3 \pi^*$  и  $\pi^3 \sigma^*$ ; группа симметрии  $C_{\infty v}$  (по данным [58, 87, 329]):

$C$  –  $O$ -взаимодействие возрастает от центра к краям. Расположение уровней приближительное. В группе симметрии  $C_{\infty v}$  состоянию  $O^+(\Sigma^+)$  соответствует  $A'$ ; состояния  $1, 2, 3(\Pi, \Delta)$  расщепляются на  $A', A''$

ми числами  $\Lambda = \Lambda_C$  и  $\Omega$ , а также, естественно, четностью  $g$ , и (для случая гомоядерных молекул), свойствами по отношению к отражению в плоскости, проходящей через ось  $Z$  (+, -), имеют одинаковые типы симметрии и смешиваются. В частности, это относится к состояниям  $^3\Pi_1$  и  $^1\Pi$  (в терминах  $\Lambda$ - $S$ -связи) гетероядерных молекул.  $C$ - $O$ -взаимодействие этих состояний приводит к тому, что здесь интенсивность оптического перехода  $^1\Pi \leftarrow X$  меньше, чем в случае  $\Lambda$ - $S$ -связи, а  $^3\Pi_1 \leftarrow X$  становится отличной от нуля. Состояния  $R1$ , описываемые конфигурациями (1.45)–(1.48), образуют пары дублетов  $^3\Pi_0, ^1\Pi$  и  $^3\Pi_1, ^3\Pi_2$  (в терминах  $\Lambda$ - $S$ -связи) с энергетическим интервалом между ними порядка энергии  $C$ - $O$ -взаимодействия  $E_{sl}$ , равной в данном случае  $\Delta E_{2\Pi_{3/2}, 2\Pi_{1/2}}$ ; расщепление в дублете порядка энергии синглет-триплетного расщепления  $\Delta E_{3\Pi_1, 1\Pi}$ , которая здесь гораздо меньше, чем  $E_{sl}$  (рис. 1.2).

Случай "С с далекими ядрами, тип I, тип II". Если межатомное расстояние в молекуле достаточно велико, а энергия диссоциации мала (например,  $I_2$ ), то  $C$ - $O$ -связь в атомах, составляющих молекулу, несмотря на аксиальное межмолекулярное поле, может сохраняться, и полный момент атома  $J_a$  не теряет смысла. В этом случае электронное состояние молекулы характеризуется только одним квантовым числом  $\Omega$  ( $\Omega$  – сумма проекций  $J_{a1}$  и  $J_{a2}$  на ось  $Z$ ); квантовые числа  $\Lambda, S, \Sigma$  не имеют смысла. Свойства симметрии ( $g, u; +, -$ ), естественно, сохраняются. Малликен подразделяет случай "С с далекими ядрами" на "С, тип I" и "С, тип II". В первом случае взаимодействуют и смешиваются состояния с одинаковыми типами симметрии, принадлежащие к разным молекулярным конфигурациям, но образующиеся из одинаковых атомных конфигураций или имеющие одинаковые типы симметрии в рамках  $\Lambda$ - $S$ -связи; во втором могут взаимодействовать состояния, образующиеся из разных атомных конфигураций и не имеющие одинаковых типов симметрии в рамках  $\Lambda$ - $S$ -связи. При реализации этих типов связи в конфигурации  $\Pi^3 \sigma^*$ , например, происходит расщепление состояния  $^3\Pi_0$  на  $^3\Pi_{0+}$  и  $^3\Pi_{0-}$  ( $0^+$  и  $0^-$  в терминах связи  $C$ ) и изменение взаимного положения состояний  $^3\Pi_2, ^3\Pi_1, ^3\Pi_{0+}, ^3\Pi_{0-}, ^1\Pi$  (в терминах  $\Lambda$ - $S$ -связи),  $2, 1, 0^+, 0^-, 1$  (в терминах связи  $C$ ) по сравнению с  $\Omega$ - $\omega$ -связью из-за взаимодействия этих состояний с более высоко- и низколежащими (см. рис. 1.2). Возможности для



взаимодействия состояний по сравнению со случаем  $\Omega$ - $\omega$ -связи, не говоря уже о  $\Lambda$ - $S$ -связи, резко расширяются, поскольку из всех квантовых чисел только  $\Omega$  имеет смысл.

Примерами реализации связи "С, тип I" является замешивание состояний  $\sigma_g^2 \pi_u^4 \pi_g^4 \sigma_u^0$  (2440)  $X0_g^+$  ( $X^1 \Sigma_g^+$ )  $I_2$  с лежащим выше его на 4,1 эВ "триплетным" состоянием  $2341 0_g^+$  ( $^3\Pi_{0g}^+$ ); данные молекулярные состояния коррелируют с одинаковыми конфигурациями атома иода  $p^5 p^5$  [323]. В рамках связи "С, тип II" происходит замешивание "триплетного" состояния  $2431 0_u^+$  и "синглетного" ионного  $1441 0_u^+$  ( $^1\Sigma_u^+$ ), которое осуществляется через "триплетное" состояние  $1342 0_u^+$  ( $^3\Pi_{0u}^+$ ). Здесь  $1441 0_u^+$  смешивается с  $1342 0_u^+$ , а это "новое" состояние с  $2431 0_u^+$ . Состояния  $1441 0_u^+$  и  $1342 0_u^+$  имеют различные типы симметрии в рамках  $\Lambda$ - $S$ -связи и, кроме того, образуются из различных конфигураций атомов иода (состояния  $1441 0_u^+$  и  $1342 0_u^+$  коррелируют с ионами  $I^+ + I^-$ , конфигурация  $p^4 p^6$  [323]). Заметим, что при квантовохимических расчетах эти сложные комбинации получаются автоматически.

Таким образом, различие в связях  $\Omega$ - $\omega$  и "С, тип I, тип II" сводится к различным классификациям электронных состояний и, следовательно, к различным запретам на их смешивание, а также к различному взаимному положению этих состояний. К чему это приводит – видно на примере спектроскопии и фотохимии молекул  $HI$  и  $I_2$  в первых полосах их поглощения (см. пп. 3.5.1 и 3.10.1). Отметим, что разные типы связей могут осуществляться не только в разных молекулах, но и в разных состояниях одной и той же молекулы (пример – алкил- и перфторалкилкилоиды, состояния  $Q_A$  комплекса и ридберговские состояния [58, 61]) или в одном состоянии молекулы, но при разных межатомных расстояниях.

Более подробно со свойствами "триплетных" состояний конфигураций  $\pi^3 \sigma^*$  и  $\pi^3 \pi^*$  (см. рис. 1.2) можно ознакомиться на примерах галогенов (§ 3.5–3.8), интергалогенидов (§3.9), галогенидов водорода (§3.10) и галогенцианов (§4.12).

### 1.2.3. Правила отбора для оптических переходов [25, 26, 48]

**Разрешенные переходы.** Оптический переход считается разрешенным, если матричный элемент электрического дипольного перехода отличен от нуля:

$$R_{nm} = \langle \Phi_n | \vec{M} | \Phi_m \rangle \neq 0. \quad (1.49)$$

Здесь  $m, n$  – индексы нижнего и верхнего состояний;  $\vec{M} = \{\sum_i e x_i, \sum_i e y_i, \sum_i e z_i\}$  – вектор электрического дипольного момента;  $e$  – заряд электрона;  $x_i, y_i, z_i$  – их координаты. Интенсивность магнитных дипольных или электрических квадрупольных переходов [правила отбора для которых получаются при замене  $\vec{M}$  в (1.49) на соответствующие моменты] обычно соответственно в  $10^5$  и  $10^8$  раз меньше [26, с. 134]. Из (1.49) получается общее правило отбора для разрешенных переходов: в прямом произведении неприводимых представлений  $\Phi_n, \Phi_m$  и  $\vec{M}$

$$\Gamma(\Phi_n) \times \Gamma(\Phi_m) \times \Gamma(\vec{M}) \quad (1.50)$$

должен быть хотя бы один полносимметричный компонент. Если  $\Phi_n$  и  $\Phi_m$  относятся к разным точечным группам симметрии (например, в  $CO_2$  основное состояние – линейное, группа симметрии  $D_{\infty h}$ , а первые возбужденные – изогнутые, группа симметрии  $C_{2v}$ ), то неприводимые представления должны быть взяты для точечной группы более низкой симметрии (в  $CO_2$  –  $C_{2v}$ ).

Пользуясь любым из адиабатических приближений, можно получить правила отбора для полной, а следовательно, и для колебательной волновых функций. В частности, если пренебречь вращательным движением, в грубом адиабатическом приближении для невырожденных состояний, в котором

$$\Psi_{ev}(r, Q) = \Phi(r, Q_0) \chi(Q) \quad (1.51)$$

( $\Phi(r, Q_0)$  – электронная волновая функция для равновесных межъядерных расстояний  $Q_0$ ;  $\chi(Q)$  – решение волнового уравнения для колебательной волновой функции с  $\Phi(r, Q_0)$  [88]) матричный элемент перехода  $m, v' \leftrightarrow n, v''$

$$R_{n,m; v' v''} = R_{nm}(Q_0) \langle \chi_{v'}^* | \chi_{v''} \rangle. \quad (1.52)$$

Здесь  $R_{nm}(Q_0)$  – электронный момент перехода, а

$$\langle \chi_{v'}^* | \chi_{v''} \rangle \quad (1.53)$$

– интеграл перекрывания. Из (1.53) следует, что комбинировать в ЭКВ-оптическом переходе между собой могут только колебательные уровни, обладающие одинаковым типом симметрии в нижнем и верхнем состояниях; в противном случае интеграл (1.53) строго равен нулю. Это, естественно, относится только к многоатомным молекулам; колебательные волновые функции двухатомных молекул всегда полносимметричны.



При учете спинового движения в случае слабого С–О-взаимодействия [верна формула (1.38)] из-за ортогональности спиновых функций, соответствующих состояниям различной мультиплетности, например синглетного и триплетного

$$\langle {}^1\omega^* | {}^3\omega \rangle = 0, \quad (1.54)$$

разрешены переходы между состояниями одинаковой мультиплетности.

**Переходы, разрешенные за счет вибронного и электронно-вращательного взаимодействий.** Переход, запрещенный по симметрии электронных волновых функций, может оказаться разрешенным при учете вибронного, электронно-вращательного или ровибронного взаимодействий. В этом случае полная волновая функция не записывается в виде (1.18), (1.26), и в правиле отбора для электронных волновых функций (1.49)  $\Phi$  необходимо заменить на  $\Psi_{ev}$ ,  $\Psi_{er}$ ,  $\Psi_{evr}$ . Переход является разрешенным, если в прямом произведении неприводимых представлений  $\Gamma(M)$  на неприводимые представления  $\Psi_{ev}$ , или  $\Psi_{er}$ , или  $\Psi_{evr}$  нижних и верхних состояний есть хотя бы один полносимметричный компонент.

Разрешенность запрещенного по симметрии перехода  $\Phi_n \leftrightarrow \Phi_m$  является следствием того, что наличие обсуждаемых взаимодействий "приводит" к смешению состояний с одинаковым типом симметрии  $\Psi_{ev}$ ,  $\Psi_{er}$ ,  $\Psi_{evr}$  [см. (1.29)–(1.33), (1.36)]. Запрещенный по симметрии переход  $\Phi_m \leftrightarrow \Phi_n$  "заимствует" интенсивность у перехода в замешиваемое с  $\Phi_m$  или  $\Phi_n$  состояние, разрешенного в нулевом приближении. Интенсивность запрещенного перехода зависит от коэффициента перед  $\Psi_j^0$ ,  $\Psi_n$  в (1.31), (1.36). Интенсивность разрешенного без учета взаимодействия перехода за счет его наличия понижается.

Интересный эффект – *колебательная недостаточность* (vibrational deficiency) многоатомных молекул [187]. Во многих точечных группах симметрии молекул есть пары электронных состояний, которые не могут комбинировать в оптических переходах даже при учете вибронного взаимодействия. Причина этого – "небогатый спектр" антисимметричных колебаний, разрешенных в данных точечных группах, и как следствие небогатый спектр типов симметрии вибронных волновых функций. Особенно часты такие запрещенные вибронные переходы в поглощении при низких температурах, поскольку электронная волновая функция основного состояния чаще всего полносимметрична, а

нулевому колебательному уровню многоатомной молекулы-отвечает также полносимметричная колебательная волновая функция.

Примером колебательной недостаточности являются переходы  ${}^1A_2({}^1\Sigma_u^-)$ ,  ${}^1B_2({}^1\Delta_u) \leftarrow {}^1A_1({}^1\Sigma_g^+, v=0)$  в группе симметрии  $C_{2v}$ . Действительно, как нетрудно показать (см. табл. III в [26]), любое из разрешенных в группе симметрии  $D_{\infty h}$  колебаний ( $\sigma_g^+$ ,  $\sigma_u^+$ ,  $\pi_u$ ) не может снять запрета с перехода из состояния  $\Sigma_g^+, v=0$  ( $\Gamma(\Psi_{ev}) = \Sigma_g^+$ ) в эти состояния:

$$\Sigma_u^- \times (\Sigma_g^+ + \Sigma_u^+ + \Pi_u) = \Sigma_u^- + \Sigma_g^- + \Pi_g; \quad (1.55)$$

$$\Delta_u \times (\Sigma_g^+ + \Sigma_u^+ + \Pi_u) = \Delta_u + \Delta_g + \Pi_g + \Phi_g \quad (1.56)$$

[оптические переходы между  $\Sigma_g^+$  и состояниями в правых частях (1.55), (1.56) запрещены]. Не исключена возможность, что, если равновесная конфигурация одного из комбинирующих состояний принадлежит к точечной группе более низкой симметрии, в которой данные вибронные состояния могут комбинировать, запрет на вибронный переход все равно может дать последствия. Как полагают авторы [187], именно этим обстоятельством обусловлено слабое поглощение в А-полосе поглощения  $\text{CO}_2$  ( $\lambda = 167+140$  нм). Основное состояние  $\text{CO}_2$  линейное, а возбужденные–изогнутые ( ${}^1A_2$  и  ${}^1B_2$  в линейной конфигурации  ${}^1\Sigma_u^-$  и  ${}^1\Delta_u$ ). Молекула  $\text{CO}_2$  "помнит", что во франк-кондоновской зоне она линейна, а вибронные переходы  ${}^1\Sigma_u^-, {}^1\Delta_u \leftarrow {}^1\Sigma_g^+$  запрещены (см. выше). Переход  ${}^1B_2 \leftarrow {}^1A_1$  разрешен.

**Интеркомбинационные переходы.** Наличие сильного С–О-взаимодействия [верна формула (1.40)] "приводит" к смешению состояний с одинаковым типом симметрии полных электронных волновых функций [см., например, формулы (1.41), (1.42)]. Правила отбора для оптических переходов в этом случае можно получить, если удастся классифицировать состояния (см. п. 1.2.2), т. е. установить, каким типом связи описывается данная двухатомная молекула (для синглетных и триплетных состояний, например, это связи  $\Lambda-s$ ,  $\Omega-\omega$ , С, тип I, тип II), или какой из типов связи в двухатомных молекулах более всего подходит для данного перехода в данной многоатомной молекуле. Интенсивность синглет-триплетных переходов зависит от коэффициента перед  ${}^1\Psi_{esk}^0$  и  ${}^3\Psi_{esm}^0$  в (1.41), (1.42). Иллюстрация этих общих положений будет проведена при рассмотрении фотохимии галогенидов.



#### 1.2.4. Поглощение. Интенсивность полос в поглощении.

Сила осциллятора [15, 48]

Число фотонов с энергией  $h\nu_{nm}$  или длиной волны излучения  $\lambda$ , поглощенных в единицу времени в единице объема (плотность поглощенного излучения, см. §1.1), при переходе из нижнего состояния  $m$  с заселенностью  $N_m$  ( $\text{см}^{-3}$ ) в верхнее состояние  $n$  пропорционально заселенности  $N_m$  и числу фотонов в единице объема или плотности излучения [фотон/( $\text{см}^3 \cdot \text{с}$ )]:

$$n_{hv}(\lambda) = B_{mn} N_m \rho_{mn}. \quad (1.57)$$

Коэффициент пропорциональности  $B_{mn}$  [ $\text{см}/(\text{эрг} \cdot \text{с})$ ], равный [48, с. 34]

$$B_{mn} = \frac{8\pi^3}{3h^2 c g_n} |R_{nm}|^2, \quad (1.58)$$

называется коэффициентом Эйнштейна поглощения (здесь  $c$ ,  $\text{см}/\text{с}$ , – скорость света;  $g_m$  – степень вырождения состояния  $m$ ;  $R_{nm}$  – матричный элемент перехода  $n \leftarrow m$ , определяемый по правилам, изложенным в п. 1.2.3). В грубом адиабатическом приближении (см. п. 1.2.3)  $|R_{nm}|^2 = |R_{nm v' v''}|^2$  равен

$$R_{nm v' v''}^2 = |R_{nm}(Q_0)|^2 |\langle \chi_{v'}^* | \chi_{v''} \rangle|^2. \quad (1.59)$$

Квадрат интеграла перекрытия  $|\langle \chi_{v'} | \chi_{v''} \rangle|^2$  называют фактором Франка–Кондона  $q(v', v'')$ . Сумма факторов Франка–Кондона (ФКФ) по всем  $v'$  или  $v''$ , включая континуум, равна единице:

$$\sum_{v'} q(v' v'') = \sum_{v''} q(v' v'') = 1. \quad (1.60)$$

В действительности электронный момент перехода зависит от ядерных координат. В двухатомных молекулах эту зависимость выражают в виде степенной функции от межъядерного расстояния  $R$ :

$$R_{nm}(R) = \sum_{k=0}^n q_k R^k, \quad (1.61)$$

что приводит при некоторых приближениях к зависимости вида [15, с. 75]

$$\begin{aligned} |R_{nm v' v''}|^2 &= q(v' v'') \left( a_0 + a_1 \frac{\langle \chi_{v'} | R | \chi_{v''} \rangle}{\langle \chi_{v'} | \chi_{v''} \rangle} \right)^2 = \\ &= q(v' v'') (a_0 + a_1 r_{v' v''})^2 = |R_{nm v' v''}(r_{v' v''})|^2 q(v' v''), \end{aligned} \quad (1.62)$$

где  $r_{v' v''}$  –  $r$ -центрида.

Часто для характеристики интенсивности поглощения в полосе пользуются безразмерной величиной  $f$ , называемой силой осциллятора и равной отношению интегрального коэффициента поглощения в полосе  $\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma(\lambda) d\lambda$  [где  $\sigma(\lambda)$ ,  $\text{см}^2$ , – сечение поглощения;  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  – границы полосы] к интегральному коэффициенту поглощения  $N$  электронов, связанных с  $N$  атомами силами, определяемыми законом Гука, этот коэффициент равен  $N\pi e^2 / (mc^2)$  ( $m$ ,  $e$  – масса и заряд электрона,  $c$  – скорость света; все единицы в CGSE). Следовательно, [48, с. 54]:

$$f = \frac{\pi e^2}{N\pi e^2} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma(\lambda) d\lambda = 4,2 \cdot 10^{-8} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} k(\lambda) d\lambda; \quad (1.63)$$

здесь  $k(\lambda)$  ( $\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ )<sup>1</sup> – коэффициент поглощения для закона Бугера–Ламберта–Бера в виде

$$J = J_0 \exp \left\{ - \frac{k(\lambda) l \cdot 273}{760 T} \right\} \quad (1.64)$$

( $p$  – давление, мм рт. ст.;  $l$  – длина кюветы, см).

Сила осциллятора для отдельной электронно-колебательной полосы в грубом адиабатическом приближении [48, с. 53]

$$f(v' v'') = \frac{8\pi e^2}{3 h e^2} \bar{\nu} |R_{nm}(Q_0)|^2 q(v' v'') \frac{g(v')}{g(v'')} \quad (1.65)$$

( $\bar{\nu}$  – среднее по колебательно-вращательной полосе волновое число перехода  $v' \leftarrow v''$ ,  $\text{см}^{-1}$ ;  $g_{v'}$  и  $g_{v''}$  – статистические веса состояний  $v'$  и  $v''$ ).

<sup>1</sup>  $k(\lambda)$  ( $\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ ) = 133,32  $k(\lambda)$  ( $\text{см}^{-1} \cdot \text{Па}^{-1}$ ). При использовании  $k(\lambda)$  ( $\text{см}^{-1} \cdot \text{Па}^{-1}$ ) в знаменателе (1.64) 760 мм рт. ст. заменяется на  $1,01325 \cdot 10^5$  Па (см. табл. П.5).



Сила осциллятора электронного поглощения для перехода с колебательного уровня  $v''$  на все колебательные уровни верхнего состояния

$$f_e(v'') = \sum_{v'} f(v'v'') . \quad (1.65a)$$

### 1.2.5. Люминесценция.

Радиационное время жизни [15, 48, 170, 393]

Если в возбужденном состоянии  $n$  в единице объема находится  $N_n$ , см<sup>-3</sup>, частиц, то интенсивность оптического перехода в более низкое по энергии  $m$ -е состояние равна

$$N_n \{ A_{nm} + B_{nm} \rho_{nm}(v) \} , \quad (1.66)$$

где [48, с. 36]

$$A_{nm} = \frac{64 \pi^4 v^3}{3 h g_n} |R_{nm}|^2 = \frac{8 \pi h c}{v^3} B_{mn} \quad (1.67)$$

– коэффициент Эйнштейна спонтанного перехода, с<sup>-1</sup>;  $B_{mn} = B_{nm}$  – коэффициент Эйнштейна поглощения. Если молекулы в возбужденном состоянии  $n$  не ориентированы в пространстве, то спонтанное излучение полностью изотропно в пространстве; вынужденное излучение имеет то же направление, что и поток фотонов, возбуждающих его. Если  $N_n \ll N_m$ , вынужденным излучением можно пренебречь, и интенсивность излучения в переходе  $n \rightarrow m$  полностью характеризуется величинами  $N_n$  и  $A_{nm}$ . Сумма коэффициентов Эйнштейна  $A_{nm}$ -переходов с уровня  $n$  на все нижние уровни  $m$  равна обратному радиационному времени его жизни (с<sup>-1</sup>):

$$A_n = \sum_m A_{nm} = (\tau_{\text{рад}}^n)^{-1} . \quad (1.68)$$

Для молекулы уровень  $n$  – это вращательный или колебательный уровень. Часто понятие радиационного времени жизни используют для электронного состояния целиком, хотя ясно, что  $A_{nm}$  и, следовательно,  $\tau_n$  сильно зависят от номеров колебательного уровня  $n$  [см. формулы (1.62), (1.67)].

Кинетика и абсолютный квантовый выход люминесценции  $\Phi_{\text{л}}^{AB*}(\lambda)$  (см. §1.1) в общем случае зависят от рода и концентрации частиц – третьих тел, наличия стенок и взаимодействия излучающего состояния с другими, изоэнергетическими с ним.

В отсутствие столкновительных процессов и процессов диссоциации, преддиссоциации и внутренней конверсии квантовый выход люминесценции малой 2–3-атомной молекулы  $AB$  в состоянии  $AB^*$  всегда равен единице, а интенсивность люминесценции

$$J_{\text{л}}^{AB*} = J_0 \exp(-t/\tau_{\text{рад}}^{AB*}) . \quad (1.69)$$

Если люминесценция конкурирует с диссоциацией или преддиссоциацией, то

$$J_{\text{л}}^{AB*} = J_0 \exp(-t/\tau_{AB*}) ; \quad (1.70)$$

$$\Phi_{\text{л}}^{AB*}(\lambda) = \tau_{AB*} / \tau_{\text{рад}}^{AB*} \leq 1 ; \quad (1.71)$$

$$\tau_{AB*}^{-1} \equiv (\tau_{\text{рад}}^{AB*})^{-1} + (\tau_{\text{дисс}}^{AB*})^{-1} + (\tau_{\text{пред}}^{AB*})^{-1} \quad (1.72)$$

(здесь  $\tau_{\text{дисс}}^{AB*}$ ,  $\tau_{\text{пред}}^{AB*}$ ,  $\tau_{AB*}$  – времена жизни состояния  $AB$  по отношению к диссоциации, преддиссоциации и общее). Процессы внутренней конверсии могут очень сильно изменить кинетику люминесценции, в частности привести к квантовым биениям [44, с. 54; 292], однако для малых молекул они не в состоянии уменьшить величину  $\Phi_{\text{л}}^{AB*}(\lambda)$  (см. п. 1.2.7).

Связь коэффициентов Эйнштейна  $A_{nm}$  и  $B_{mn}$  [формула (1.67)] и нормировка ФФК [формула (1.60)] позволяют, в принципе, из интегрального коэффициента поглощения (перехода с уровня  $v'$  на все уровни  $v''$ ) получить радиационное время жизни для любого верхнего уровня  $v'$  [48, с. 54; 393]:

$$A(v') = 2,8 \cdot 10^{-8} \sum_{v''} v^3(v'v'') q(v'v'') \int \frac{k(v)}{v} dv , \quad (1.73)$$

где

$$\sum_{v''} v^3(v'v'') q(v'v'') = \frac{\int J(v'v'') dv}{\int J(v'v'') v^{-3} dv} , \quad (1.74)$$

и определить  $J(v', v'')$ .

Формулы (1.73), (1.74) верны, только если  $R_{nm} \neq f(Q)$  и верхнее состояние не возмущено другими связанными; в противном случае значение  $A(v')$  может быть на несколько порядков меньше, чем вычисленное по этим формулам (см. п. 1.2.7). Часто необоснованно, особенно если спектр люминесценции не известен, считают, что  $v_{\text{погл}} = v_{\text{люм}} = \text{const}$ . Это также может привести к грубым ошибкам из-за наличия в формуле (1.73) произведения



$\nu^3 (\nu' \nu'') q (\nu' \nu'')$ : в излучении ФФК могут быть велики для переходов с малым значением  $\nu$  (комбинирующие состояния сходятся к одним продуктам распада). Формулы (1.73), (1.74) дают большую погрешность также и в случае, когда  $R_{nm}$  сильно зависит от ядерных координат. Этот эффект особенно силен, если комбинирующие состояния сходятся к фрагментам, оптический переход между которыми запрещен, например  $I_2 (BO_u^+ \text{ и } XO_g^+)$  (см. п. 3.5.1). Все эти обстоятельства требуют аккуратности в применении формул (1.73), (1.74) к двухатомным молекулам и не позволяют априорно использовать их для многоатомных (см. п. 1.2.7).

### 1.2.6. Принцип Франка–Кондона [324]

Принцип Франка–Кондона в полуклассическом виде, как он был сформулирован Франком, гласит, что наиболее вероятны те ЭКВ-оптические переходы, при которых ни относительное положение ядер, ни их скорость не изменяются [25, с. 144]. В квантовомеханической формулировке принцип Франка–Кондона для оптических переходов вытекает из формул (1.52), (1.54): наиболее вероятны переходы с максимальными значениями интеграла перекрывания колебательных волновых функций (1.53) или ФФК  $|\langle \chi_{\nu'}^* | \chi_{\nu''} \rangle|^2$  (1.54). Как следствие, наиболее вероятны вертикальные оптические переходы (неизменность относительно положения по Франку), как правило, между классическими поворотными точками КПЭ (ППЭ). Вблизи этих точек скорость движения ядер близка к нулю (неизменность кинетической энергии ядер при оптическом переходе), вероятность нахождения молекулы в этих состояниях наибольшая и, следовательно, оптический переход наиболее вероятен. Очевидно также, что для вертикальных переходов между поворотными точками наибольшим является и интеграл перекрывания, поскольку в общем случае между поворотными точками  $\chi_{\nu'}$ ,  $\chi_{\nu''}$  осциллируют и, как правило, не в фазе. Принцип Франка–Кондона справедлив и для неадиабатических переходов [см. п. 1.2.1 и формулу (1.35)].

Интересные следствия принципа Франка–Кондона наблюдаются в связанно-связанных переходах между высокими колебательными уровнями состояний с заметно разняющимися равновесными межъядерными расстояниями  $R_e$  или в связанно-свободных переходах, если в связанном состоянии "задействованы" высокие колебательные уровни, а переход осуществляет-

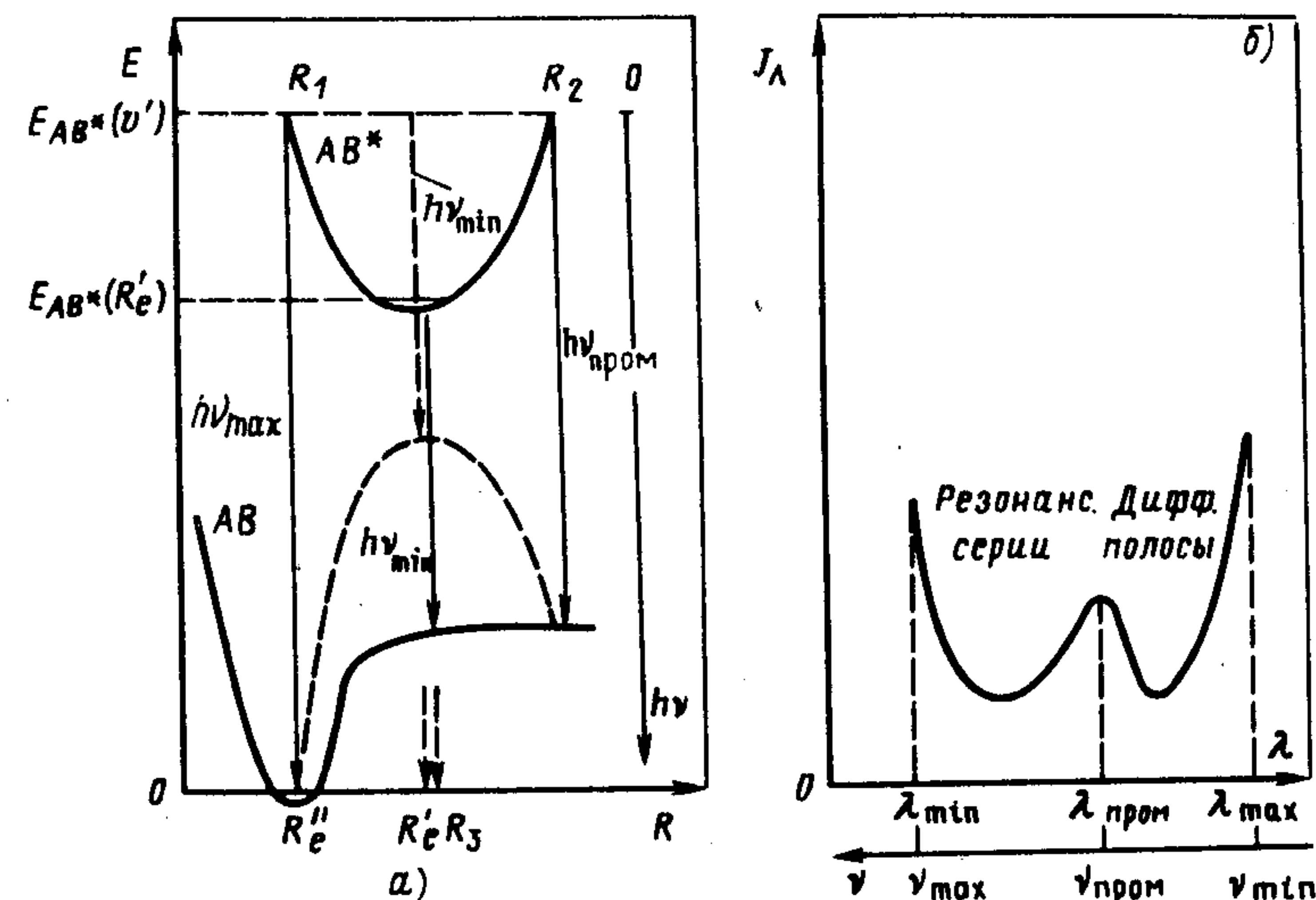


Рис. 1.3. К принципу Франка – Кондона для переходов между высокими колебательными уровнями

ся на "плоскую" неквантованную часть состояния, соответствующую разлету фрагментов молекулы [324].

Рассмотрим, к примеру, ситуацию, изображенную на рис. 1.3, а, – люминесценцию с высокого уровня  $\nu'$  связанного состояния на колебательные уровни  $\nu'' = 0 - \nu''_{\max}$  связанного состояния двухатомной молекулы АВ. Будем для простоты считать, что верхнее состояние КПЭ соответствует гармоническому осциллятору. Согласно квазиклассическому толкованию принципа Франка–Кондона молекула в первоначально заселенном состоянии  $AB^* (\nu')$  должна вести себя подобно гармоническому осциллятору с энергией  $E_{AB^*} (\nu') - E_{AB^*} (R_e)$ , совершая колебания по КПЭ этого состояния и излучая с некоторой вероятностью фотоны с энергией  $h\nu = E_{AB^*} (R) - E_{AB} (R)$  в диапазоне  $h\nu_{\min} - h\nu_{\max}$ . Энергию этих фотонов можно определить как длину вертикальных отрезков, соединяющих две КПЭ, или, что то же самое, как длину вертикальных (пунктирных) отрезков, соединяющих прямую  $E_{AB^*} (\nu') (R) = E_{AB^*} (\nu) = \text{const}$  с кривой  $E_{AB} (R) + E_{AB^*} (\nu') - E_{AB^*} (R)$  (пунктирная кривая). Забудем на время о зависимости коэффициента Эйнштейна спонтанного оптического перехода (1.67) от частотного фактора  $\nu$  и межъядерного расстояния, т. е. будем считать  $|R_{nm}|^2 = \text{const}$ . Тогда, согласно поло-



жению, высказанному Франком, вероятность вертикального перехода ( $R = \text{const}$ ) будет максимальной в точках  $R_1, R_2$  и, кроме того, в окрестности точки  $R_3$ , соответствующей  $\nu_{\min}$ . Действительно, в окрестностях точки  $R_3$  кинетическая энергия колебательного движения в состоянии  $AB^*(\nu') - T'(R'_e)$  максимальна и равна потенциальной энергии, запасенной в точках  $R_1, R_2$ . Полная энергия движения ядер  $E''_{\text{яд}}$  при опическом переходе из состояния  $AB^*(\nu')$  на точку, лежащую на КПЭ состояния  $AB$  (поворотная точка), равна сумме потенциальной энергии, запасенной в состоянии  $AB^*(\nu')$ :

$$E''_{\text{яд}} = E_{AB}(\nu') - h\nu = E_{AB}(R) + T'(R'_e). \quad (1.75)$$

В случае, если в окрестностях точки  $R'_e$  переход осуществляется на плоскую часть кривой  $E_{AB}(R)$  (при этом точки  $R'_e$  и  $R_3$  совпадают),  $E_{AB}(R) = 0$ ,  $E''_{\text{яд}} = T''(R) = T''(R'_e)$ , и принцип постоянства кинетической энергии при опическом переходе сохраняется. Следовательно, в области длин волн, соответствующей  $\lambda_{\max}(\nu_{\min})$ , должен наблюдаться третий максимум интенсивности люминесценции  $J_{\text{л}}(\lambda)$  (рис. 1.3, б).

Интуитивно можно понять, что аналогичное поведение кривой  $J_{\text{л}}(\lambda)$  должно иметь место, если переход с частотой  $\nu_{\min}$  приходится на правый участок КПЭ нижнего состояния, близкий по энергии к пределу его диссоциации. Спектр люминесценции в этом случае должен представлять резкую длинноволновую полосу – переход на плоский участок, сопровождающуюся диффузными, возможно, плохо разрешенными полосами (переход с правой части КПЭ  $AB^*$  на правую часть КПЭ  $AB$ ) и достаточно четкими резонансными сериями (переход с левой части КПЭ  $AB^*$ ). Характерным для описываемого эффекта является следующее обстоятельство: вид спектра в области  $\lambda_{\max}(\nu_{\min})$  должен слабо зависеть от номера  $\nu'$ : уменьшение  $\nu'$  приводит только к уменьшению  $T'(R'_e)$  и  $T''(R'_e)$ , но не к изменению  $\nu_{\min}$ . Наличие резкой длинноволновой полосы объясняется тем, что вклад в нее дают переходы с большой области изменения межъядерных расстояний (большое время нахождения), приходящиеся на малый диапазон изменения частоты перехода.

Ясно, что описанные выше эффекты имеют место, если интеграл перекрывания перехода  $\langle \chi_{\nu'} | \chi_{\nu''} \rangle$  имеет максимум в окрестностях  $\nu_{\min}$ . Для этого колебательные волновые функции состояний  $AB^*(\nu')$  и  $AB(\nu'')$ , представляющие собой для больших

$\nu', \nu''$  на некотором расстоянии от классических поворотных точек волны де Бройля с  $\lambda' = h / (2\mu T'(R))^{1/2}$ ,  $\lambda'' = h / (2\mu T''(R))^{1/2}$  ( $\mu$  – приведенная масса), должны иметь одинаковые значения  $\lambda' = \lambda''$  и быть синфазны или противофазны. Малликен показал [324], что для тяжелых атомов  $A, B$  и высоких значений  $\nu', \nu''$ , где велика ангармоничность и, следовательно, плотность колебательных уровней, эти условия могут соблюдаться: всегда в малом диапазоне частот  $\Delta\nu$  и диапазоне энергий  $\Delta E$  можно найти области, где сильно зависящие от  $\nu', \nu''$  фазы  $\chi_{\nu'}$  и  $\chi_{\nu''}$  совпадают, а поскольку при  $R = R_3$   $T' = T''$ , то  $\lambda' = \lambda''$ . Для наблюдения описанных эффектов необходимо, чтобы КПЭ комбинирующих состояний были достаточно разнесены и изменение  $\nu^3$  не смазало описанную картину.

Все эти условия наблюдаются в переходах между ионно-парными и валентными состояниями галогенов  $X_2$ . Спектр люминесценции  $X_2$  ( $D0_u^+ \rightarrow X0_g^+$ ), например, представляет собой резкую полосу, сопровождающуюся коротковолновой резонансной серией и квазиконтинуумом. Вид спектра слабо зависит от номера уровня  $D, \nu'$  (см. п. 3.5.2).

Как для малых, так и для больших  $\nu'$  полуклассический вариант принципа Франка–Кондона может быть использован для расчета спектров и вероятностей связанно-свободных переходов. Полученные при этом данные хорошо совпадают с результатами точных неэмпирических расчетов; особенно хороши результаты для  $\tau_{\text{рад}}$ ; сложность расчетов при этом гораздо ниже [3а].

### 1.2.7. "Замешивание" изоэнергетических связанных состояний. Внутренняя и интеркомбинационная конверсия. "Аномально большие" радиационные времена жизни [44, 48, 170, 299]

Рассмотрим поведение возбужденного состояния многоатомной молекулы  $\tilde{B}$ , заселяемого в опическом переходе из основного состояния  $\tilde{X}$  и замешанного с другим,  $(\tilde{A})$ , изоэнергетическим с ним. Предположим, что опический переход  $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$  запрещен (рис. 1.4). Замешивание состояний  $\tilde{A}$  и  $\tilde{B}$  может быть следствием вибронного, электронно-вращательного, ровибронного или С–О-взаимодействий. Соответственный вид имеет оператор воз-



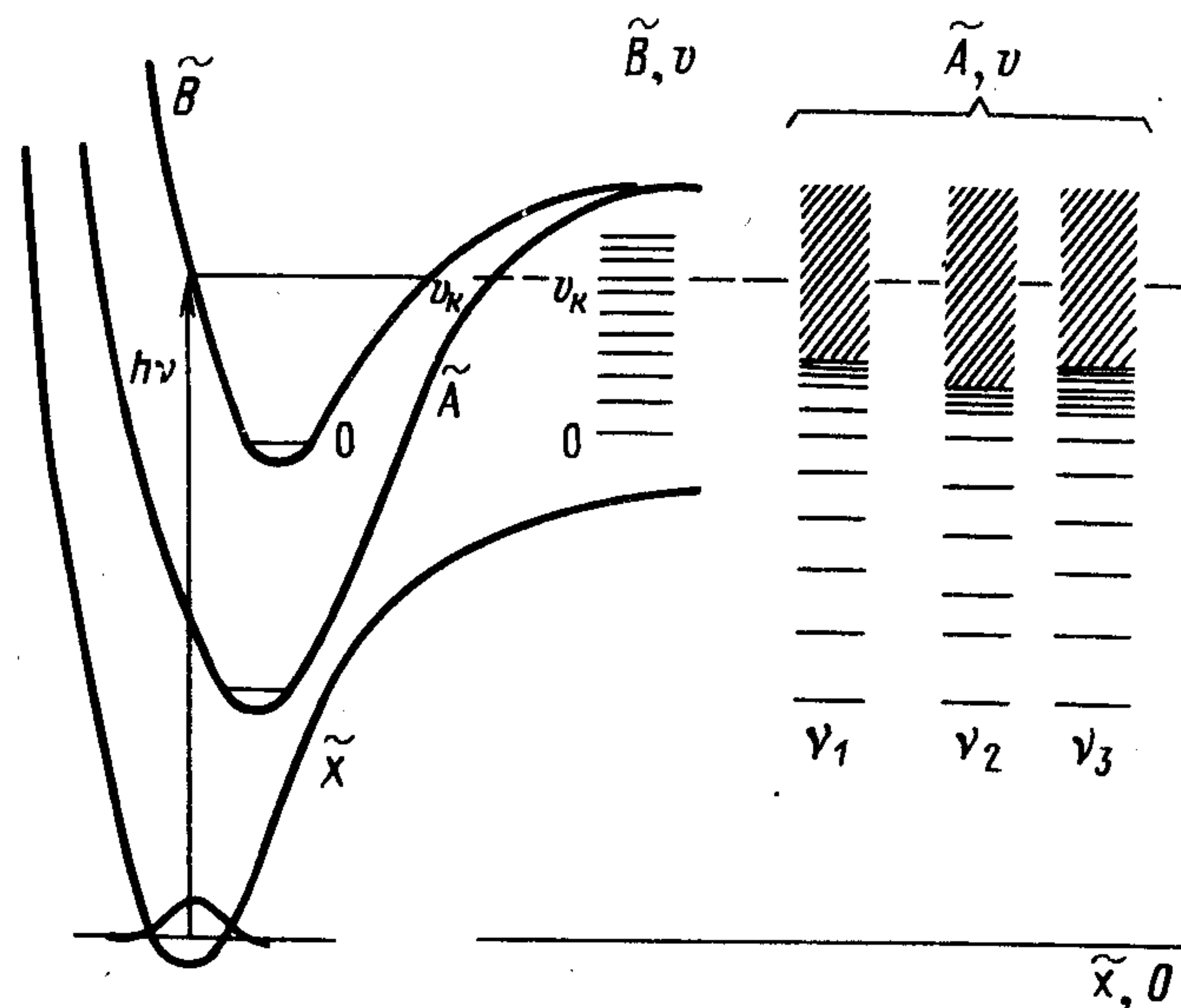


Рис. 1.4. К объяснению "аномально большого" радиационного времени жизни

мушения  $V$  в полном гамильтониане  $H$ , описывающем данные состояния [см. формулы (1.29)–(1.32)]. Как уже отмечалось в пп. 1.2.1–1.2.3, наличие любого из упомянутых взаимодействий приводит к тому, что "истинные" волновые функции уровней состояний  $\tilde{A}$  и  $\tilde{B}$  уже не будут решением уравнения Шредингера с нулевым гамильтонианом. Каждое из этих состояний является суперпозицией состояний с одинаковым типом симметрии полных волновых функций [см. формулы (1.31), (1.41), (1.42)]. Интенсивность перехода на колебательные уровни состояния  $B$  "становится" меньше, чем рассчитанные в нулевом приближении без учета замешивания; соответственно "становится" ненулевой и интенсивность перехода на колебательные уровни состояния, переход на которые в нулевом приближении был запрещен. Произошла перекачка силы осциллятора; при этом в достаточно точном приближении сумма сил осциллятора переходов в состоянии  $\tilde{A}$  и  $\tilde{B}$  остается постоянной и равной силе осциллятора перехода в невозмущенное состояние  $\tilde{B}$ .

Правильность последнего положения можно проиллюстрировать на рассматриваемой модельной задаче, т. е. на случае замешивания двух состояний  $\tilde{B}$  и  $\tilde{A}$  (см. рис. 1.4). Сосчитаем вероятность оптического перехода с уровня  $v''$  основного состояния

$\tilde{X} - \tilde{X}$ ,  $v''$  на все истинные, т. е. замешанные уровни замешанных состояний  $\tilde{A}$  и  $\tilde{B}$ :

$$|R_{\tilde{B}, \tilde{A}, v' \leftarrow \tilde{X}, v''}|^2 = \sum_{v'} \sum_n |\langle \Psi_n^* | \vec{M} | \Psi_{v''} \rangle|^2, \quad (1.76)$$

где  $\Psi_n$  – вибронные состояния, соответствующие замешиванию уровня  $B$ ,  $v'$  с уровнями состояния  $\tilde{A}$ ;  $\Psi_{v''}$  – состояние  $\tilde{X}$ ,  $v''$ .

Разложим волновые функции истинных вибронных уровней возбужденных состояний  $\Psi_n$  по набору волновых функций (1.31), являющихся решением уравнения Шредингера для оператора  $H_0$ , и пронормируем коэффициенты в (1.31):

$$\Psi_n = \sum_i a_{in} \Psi_i^0; \quad (1.77)$$

$$\sum_i |a_{in}|^2 = \sum_n |a_{in}|^2 = 1. \quad (1.78)$$

Учтем, что в выражении

$$\sum_i a_{in} \langle \Psi_i^{0*} | \vec{M} | \Psi_{v''} \rangle \quad (1.79)$$

только для одного  $\Psi_i = \Psi_l$  матричный элемент отличен от нуля, а все остальные близки к нулю (матричные элементы взаимодействия уровней состояний  $\tilde{A}$  и  $\tilde{B}$  не слишком велики, и из всех уровней  $n$ , соответствующих нулевому гамильтониану, только для одного  $l$ -го велика "примесь" состояния  $\tilde{B}$  и, следовательно, велик матричный элемент дипольного перехода). Воспользуемся адиабатическим приближением

$$\Psi_l = \Phi_l(Q_0) \chi_l, \quad (1.80)$$

подставим (1.80) в (1.79) и просуммируем выражение в правой части (1.76) по всем уровням от 0 до  $n$ , т. е. учтем поглощение на все вибронные уровни, соответствующие  $\tilde{B}$ ,  $v'$ . Учтя сказанное выше и условие нормировки (1.78), получим

$$\begin{aligned} |R_{v'v''}|^2 &= \sum_n |a_n|^2 |\langle \Phi_{nl}(Q_0) | \vec{M} | \Phi_{\tilde{X}}^0(Q_0) \rangle|^2 |\langle \chi_{ln}^* | \chi_{v''} \rangle|^2 = \\ &= 1 \cdot |R_{\tilde{B} \leftarrow \tilde{X}}(Q_0)|^2 q(v'v''). \end{aligned} \quad (1.81)$$

Будем считать, что колебательные уровни невозмущенного состояния  $B$  отстоят друг от друга настолько далеко, что уровни состояний  $\Psi_n$  наборов (1.77) для каждого уровня  $\tilde{B}$ ,  $v'$  не перекрываются друг с другом, другими словами, для каждого невозму-



щенного уровня  $\tilde{B}, v'$  свой набор (1.77). Тогда для получения интенсивности перехода из состояния  $\tilde{X}, v''$  на все уровни состояний  $\tilde{A}$  и  $\tilde{B}$  следует просуммировать по  $v'$  выражение (1.80). Воспользовавшись при этом нормировкой ФФК (1.60), имеем

$$|R_{\tilde{A}, \tilde{B}, v' \rightarrow \tilde{X}, v''}|^2 = |R_{\tilde{B} \rightarrow \tilde{X}}(Q_0)|^2 \sum_{v'} q(v'v'') = |R_{\tilde{B} \rightarrow \tilde{X}}(Q_0)|^2, \quad (1.82)$$

т. е. убеждаемся в правильности положения о постоянстве силы осциллятора перехода в поглощении при замешивании состояний.

Однако это ни в коей мере не относится к излучению. В случае замешивания двух состояний, одно из которых не комбинирует оптически с основным, нельзя из интегрального коэффициента поглощения получить коэффициент Эйнштейна для любого уровня  $v'$ , т. е. воспользоваться формулами Стриклера-Берга (1.73), (1.74). Действительно, коэффициент Эйнштейна для перехода с одного уровня  $\tilde{B}, v'$  на любой уровень  $\tilde{X}, v''$

$$A_{\tilde{B}, v' \rightarrow \tilde{X}, v''} \sim |R_{v'v''}|^2 = a_n^2 |R_{\tilde{B} \rightarrow \tilde{X}}|^2 q_{v'v''} \quad (1.83)$$

[см. формулы (1.67) и (1.80)], т. е. в  $a_n^2 / \sum_n a_n^2$  раз меньше, чем с не-

возмущенного уровня  $\tilde{B}, v'$ . Сила осциллятора перехода  $\tilde{B}, v' \rightarrow \tilde{X}, v''$  "размывается" по  $n-1$  уровням состояния  $\tilde{A}, v$ . Авторы [102, 170] считают, что этим фактором главным образом и объясняется "аномально большое" радиационное время жизни некоторых возбужденных состояний  $\text{CS}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  [48, с. 82]. Радиационное время жизни состояний  $\text{NO}_2$  ( $\tilde{A}^2 B_1$  и  $^2 B_2$ ) заселенных в А-полосе поглощения  $\text{NO}_2$ ,  $\lambda = 1000 \div 300$  нм, например, в 100 раз превосходит время жизни, сосчитанное по формулам Стриклера-Берга (см. п. 4.6.1). В соответствии со сказанным выше необходимо предположить, что каждый колебательный уровень состояний  $^2 B_1$  и  $^2 B_2$  взаимодействует по крайней мере со 100 уровнями состояния, переход в которое запрещен (в данном случае это само основное состояние  $\tilde{X}^2 A_1$ , см. п. 4.6.1). Это, как полагают авторы [102], примерно соответствует действительности (отметим, что достаточно точные расчеты, устанавливающие, так это или не так, отсутствуют).

Для описания обсуждаемого эффекта можно применить полуклассический подход: вслед за переходом из состояния  $\tilde{X}, v''$  в состояние  $\tilde{B}, v'$  происходит переход в ансамбль уровней состоя-

ния  $\tilde{A}$ , которые оптически не могут комбинировать с состоянием  $\tilde{X}$ , и обратно. Пусть число уровней состояния  $\tilde{A}$  велико, тогда большей частью молекула находится в состояниях  $\tilde{A}, v$ . Следовательно, радиационное время жизни возбужденного состояния "должно" увеличиться.

Оставаясь в рамках полуклассического подхода, можно заметить, что межмодовый обмен энергией в состоянии  $\tilde{A}$  может значительно увеличить обсуждаемый эффект.

Пусть для определенности имеют место оптические переходы на колебательные уровни  $v' = 0-k$  состояния  $\tilde{B}$  ( $\tilde{B}, 0-k$ ) (см. рис. 1.4) и, как отмечалось выше, на колебательные уровни состояния  $\tilde{A}, v_1$ , замешивание которых с  $\tilde{B}, 0-k$  разрешено по энергетическим и симметричным соображениям (активная мода  $v_1$  [44, с. 50]). Будем также считать, что замешивание уровней  $\tilde{B}, v'$  с уровнями  $\tilde{A}, v_2, \tilde{A}, v_3$  запрещено правилами отбора (пассивные моды  $v_2, v_3$  [44, с. 50]); число эффективных и пассивных уровней конечно. Если значение  $v_1$  достаточно велико и, следовательно, велик ангармонизм, то может наблюдаться эффективный межмодовый обмен энергией между уровнями  $\tilde{A}, v_1, \tilde{A}, v_2, \tilde{A}, v_3$ , приводящий к тому, что возбужденное состояние уже не будет описываться все время суперпозицией волновых функций двух вибронных состояний  $\tilde{B}, 0-k$  и  $\tilde{A}, v_1$ . Наблюдается "сток" возбуждения с этих уровней на уровни  $\tilde{A}, v_2, \tilde{A}, v_3$ , которые не замешаны с состоянием  $\tilde{B}, v'$  и энергия возбуждения которых не может дегradировать излучением фотона. Этот сток приводит к уменьшению коэффициентов  $a_n$  в (1.83) и еще большему уменьшению момента перехода (1.83), т. е. еще большему увеличению радиационного времени жизни возбужденного состояния. Описанный эффект должен быть еще более сильным, если дно потенциальных ям состояния  $\tilde{A}$ , соответствующих модам  $v_2$  и  $v_3$ , находится ниже, чем уровень  $\tilde{B}, 0$ .

В заключение отметим следующее. Квантово-механическое объяснение аномально большого радиационного времени жизни базировалось на грубом адиабатическом приближении, т. е. на независимости электронного момента перехода от ядерных координат. Однако в целом ряде случаев это может быть совершенно не так [299]. Оптический переход в поглощении осуществляется в одной ядерной конфигурации, а излучение в другой. Например, в  $\text{CO}_2$  (см. § 4.4) поглощение в А-полосе осуществ-



ляется из основного линейного состояния в линейное же во франк-кондоновской зоне, но изогнутое в равновесной конфигурации возбужденное состояние; излучение из изогнутого в изогнутое, но линейное в равновесной конфигурации основное состояние. Кроме того, если равновесные конфигурации верхнего и нижнего состояний разные, то переход в поглощении может осуществляться на одну часть ППЭ, и излучение будет наблюдаться из другой. Часть ППЭ, с которой осуществляется излучение, может быть замешана с метастабильным неизлучающим состоянием, а часть ППЭ, на которую осуществляется переход в поглощении, — не замешана. Все это может привести к тому, что матричные элементы переходов в поглощении и излучении могут быть разными.

### 1.2.8. Электронная преддиссоциация и диабатический распад [25, 26, 47, 128, 137, 157, 404, 422]

Электронная преддиссоциация в диабатический распад (иначе — первый случай преддиссоциации [25, с. 297; 26, с. 477]) являются частными случаями взаимного возмущения различных электронных состояний (с одной стороны) и неадиабатических процессов (с другой); здесь одно из взаимодействующих состояний принадлежит непрерывному спектру в рассматриваемой области энергий (см. рис. 1.1). Колебательная и вращательная преддиссоциация (второй и третий случай преддиссоциации по Гербергу) представляет собой адиабатические процессы в том смысле, что их можно рассматривать как протекающие по одной ППЭ.

Термин диабатический переход не является общепринятым. Под таким переходом понимается неадиабатический переход между отталкивающимися состояниями, например переход из точки *c* в точку *d* или из точки *a* в точку *b* (рис. 1.5, *г*) [47]. Иначе диабатический распад именуется кинетическим типом преддиссоциации [128].

Рассмотрение общих закономерностей взаимного возмущения состояний, произведенное в п. 1.2.1, показывает, что для замешивания двух адиабатических состояний необходимо, чтобы:

1) типы симметрии их электронных, вибронных, электронно-вращательных или ровибронных волновых функций были одинаковы [см. формулы (1.33)–(1.33д), (1.43), (1.44)];

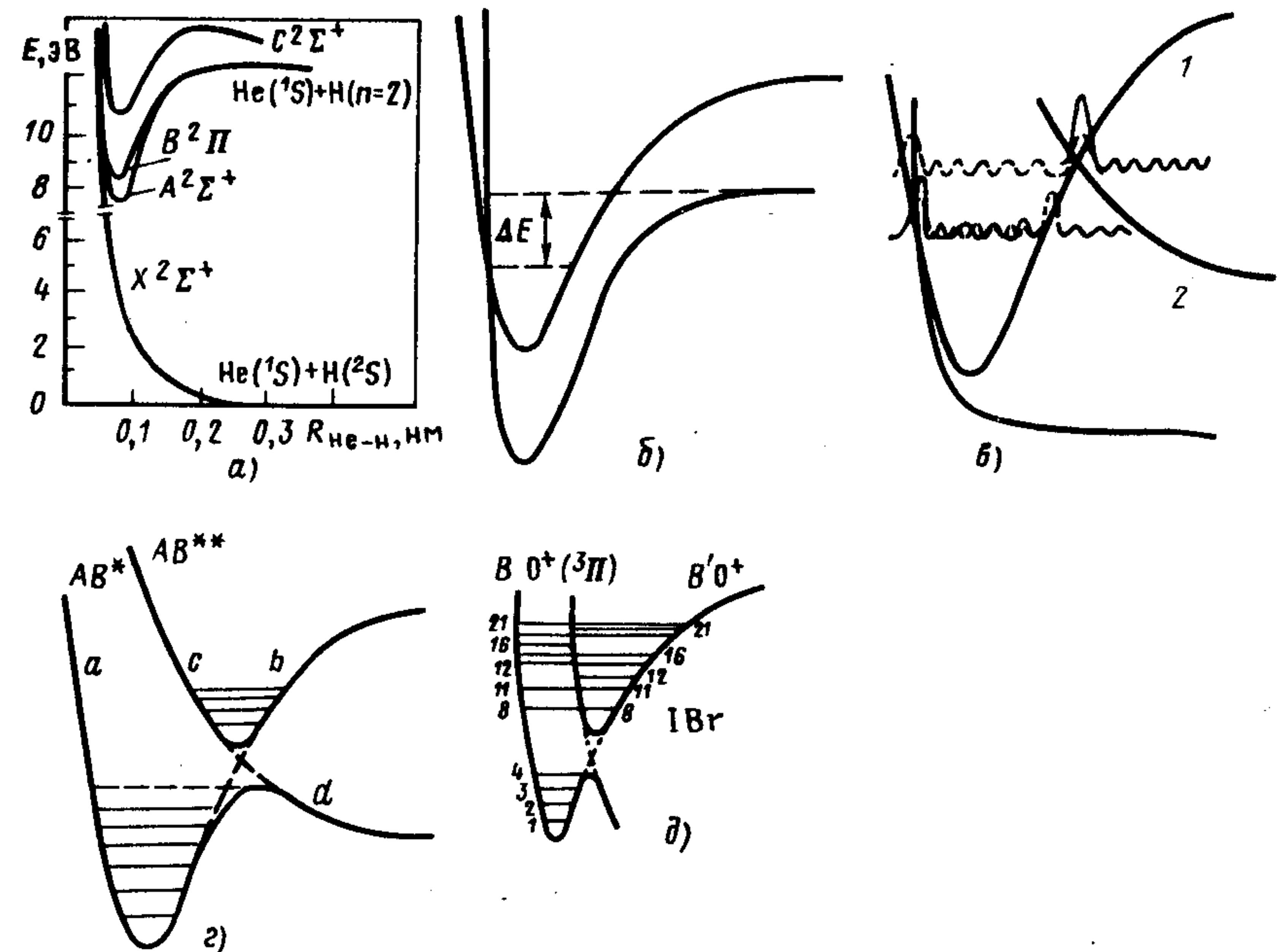


Рис. 1.5. Электронная преддиссоциация и диабатический распад: колебательные волновые функции связанных состояний — пунктир, отталкивательных — сплошная линия

2) в некоторой области изменения внутренних координат разность энергий их адиабатических ППЭ (КПЭ) была достаточно мала [см. формулы (1.31), (1.41), (1.42)], т. е. адиабатические ППЭ (КПЭ) достаточно близко подходили друг к другу (рис. 1.5, *а*), пересекались (рис. 1.5, *б, в*) или квазипересекались (рис. 1.5, *г*);

3) колебательные волновые функции этих состояний достаточно эффективно перекрывались [см. формулу (1.35) и рис. 1.5, *а–в*]. Заметим, что выполнение п. 2 этих требований способствует и выполнению п. 3 (рис. 1.5).

Формулы (1.30), (1.31) годятся для случаев  $\Delta E = E_j^0 - E_i^0 \neq 0$ ; если же возникает случайное вырождение ( $\Delta E \rightarrow 0$ ), то формулу (1.30) следует заменить на

$$E_{ij} = \frac{1}{2} (E_i^0 + E_j^0 + V_{ii} + V_{jj}) \pm \sqrt{\frac{1}{4} (E_i^0 - E_j^0 + V_{ii} - V_{jj})^2 + |V_{ij}|^2}, \quad (1.84)$$



и в точке, где происходит случайное вырождение ( $E_i = E_j$ ), выполняется равенство

$$\sqrt{\frac{1}{4}(E_i^0 - E_j^0 + V_{ii} - V_{jj})^2 + |V_{ij}|^2} = 0. \quad (1.85)$$

Для двухатомной молекулы выполнение (1.85) возможно, только если  $V_{ij} = 0$ , поскольку оба члена, стоящие под корнем, являются функциями только одной координаты и одновременно не могут быть равны нулю. Следовательно, для пересечения состояний  $i$  и  $j$  они должны иметь разные типы симметрии электронных волновых функций. В противном случае эти состояния "отталкиваются" (рис. 1.5, з). В многоатомных молекулах формула (1.85) справедлива всегда, но не для всех координат (коническое пересечение [26, с. 459; 128]), т. е. ППЭ этих молекул пересекаются даже в том случае, если типы симметрии их волновых функций совпадают.

Вероятность преддиссоциации и адиабатических переходов при прохождении окрестности наибольшего сближения двух ППЭ (КПЭ) зависит от значений матричных элементов взаимодействия состояний  $V_{ij}$  [т. е. в некотором приближении от значений матричных элементов электронного взаимодействия состояний  $A_{ei}$  и интеграла перекрывания колебательных волновых функций (см. формулу (1.35)] и времени прохождения этой окрестности [47]. Для расчета этих вероятностей применим как полуклассический (см., например, [47, 128]), так и квантовомеханический подходы (см., например, [138, 422]).

В полуклассическом описании неадиабатических процессов динамика внутримолекулярного движения описывается движением фигуративной точки по адиабатическим ППЭ (КПЭ). При подходе фигуративной точки к поверхности (или точке) пересечения или квазипересечения (отталкивания) адиабатических ППЭ (КПЭ) с вероятностью  $P$  может произойти неадиабатический "перескок" с одной адиабатической поверхности (кривой) на другую, т. е. преддиссоциация или адиабатический процесс. С вероятностью  $1-P$  развитие системы будет описываться движением фигуративной точки по "старой" ППЭ (КПЭ). Вероятности преддиссоциации и адиабатических процессов по-разному зависят от скорости движения фигуративной точки: повышение скорости, т. е. энергии, запасенной в колебаниях, ведет к уменьшению вероятности преддиссоциации, но к увеличению вероятности адиабатических процессов.

Скорость преддиссоциации в квантовомеханическом подходе в случае, если матричный элемент возмущения связывающего состояния отталкивательным  $V_{ij}$  (1.32) не слишком велик, выражается с помощью "золотого правила Ферми"

$$\frac{1}{\tau_{\text{пред}}} = \frac{2\pi}{h} |\langle \Psi_i | V | \Psi_j \rangle|^2. \quad (1.86)$$

Здесь  $\Psi_i$  и  $\Psi_j$  — волновые функции связанного и отталкивательного состояний [см. (1.32)] соответственно [421, 422]. В приближении Б-О и пренебрежении зависимостью колебательной части оператора возмущения от ядерных координат скорость всех типов преддиссоциации пропорциональна ФФК функций  $\Psi_i$  и  $\Psi_j$  [см. формулу (1.35)]. Это позволяет иногда различать безызлучательный и радиационный распады уровней возбужденных состояний.

Надо отдавать себе отчет в том, что разделение понятий электронной преддиссоциации и адиабатического распада условно; эти процессы различаются, только если вероятность  $P$  близка к 1 или к 0. В противном случае (взаимодействие промежуточной силы, см. ниже) провести границу между этими процессами невозможно.

Мы не будем здесь рассматривать квантовомеханическую теорию преддиссоциации, которая для двухатомных молекул развита довольно хорошо; обсудим только основные особенности наиболее важных процессов преддиссоциации двухатомных молекул (см. [422] и сс. <sup>1</sup>).

1. Если несколько операторов  $V_1$  и  $V_2$  вызывают взаимное возмущение связывающего и отталкивательного состояния и их полная четность одинакова (а это все операторы, вызывающие преддиссоциацию, за исключением штарковского, см. ниже), то скорость преддиссоциации не равна сумме скоростей преддиссоциаций, вызываемых операторами  $V_1$  и  $V_2$  отдельно. Наблюдается интерференционный эффект, т. е. в выражении для скорости преддиссоциации появляется член, в который входит произведение операторов  $V_1$  и  $V_2$ ; чаще всего он относительно невелик. Примером интерференционного эффекта является взаимодействие сверхтонкой и гироскопической преддиссоциаций связан-

<sup>1</sup> Здесь и далее "сс." — ссылки в цитированных работах.



ного состояния  $I_2 (B0_u^+)$  через отталкивательное  $I_u (^1\Pi)$  (см. ниже).

2. Наиболее важными типами электронной преддиссоциации являются следующие:

*Случайная преддиссоциация* [25, с. 298; 402] вызывается возмущением уровней связанного (невозмущенного отталкивательным) состояния уровнями преддиссоциированного. Первые также оказываются преддиссоциированными. Случайная преддиссоциация имеет место, например, в  $H_2$  (см. § 3.2).

*Тонкая преддиссоциация* [422] обусловлена оператором тонкого взаимодействия, т. е. взаимодействия С-О, спин-спинового, спин-вращательного. Как правило, спин-орбитальное взаимодействие из перечисленных самое сильное. Соответственно скорость преддиссоциации определяется матричными элементами С-О-взаимодействия; для преддиссоциации синглетного состояния триплетным это  $-(^1\Psi_{es}^{0*} | H_{sl} | ^3\Psi_{es}^0)$  (см. п. 1.2.2).

*Гироскопическая (кориолисова) преддиссоциация* [422, 423] – это гетерогенная преддиссоциация ( $\Delta\Lambda=1$ ), вызываемая в основном взаимодействием орбитального и, в меньшей степени, спин-ового моментов электронов, с моментом вращательного движения молекулы. Скорость гироскопической преддиссоциации (до открытия сверхтонкой преддиссоциации, см. ниже, ее называли просто гетерогенной)

$$1/\tau_{\text{гир}} = k_v J(J+1), \quad (1.87)$$

где  $k_v$  – константа скорости гироскопической преддиссоциации;  $J$  – вращательное квантовое число. При больших значениях  $J$  величина  $k_v$  может изменяться:

$$k_v = C_v^2 [1 + p_v J(J+1) + \dots]; \quad (1.88)$$

$$p_v \ll C_v^2 \quad [422, 423].$$

*Сверхтонкая преддиссоциация* [346, 422, 423] вызывается взаимодействием ядерных магнитного дипольного и электрического квадрупольного моментов с моментом движения электронов. Этот вид преддиссоциации обнаружен сравнительно недавно, в 1976 г., и достаточно хорошо исследован на примере преддиссоциации  $I_2 (B0_u^+)$  (см. п. 3.5.2). Не вдаваясь в детали описания этого эффекта, отметим, что скорость этой преддиссоциации разная для разных компонентов сверхтонкой структуры вращательной линии; при наблюдении интегральной люминесценции всех

сверхтонких компонентов линии спад интенсивности со временем наблюдения не экспоненциальный и должен быть разным для пара- и орто-модификаций молекулы. Для  $I_2$  предсказания теории очень хорошо подтверждаются в эксперименте [346, 422, 423]. Скорость сверхтонкой преддиссоциации практически не зависит от  $J$ , поэтому при наблюдении люминесценции  $I_2 (B0_u^+)$  долгое время ее не могли выделить на фоне радиационного перехода.

*Магнитная преддиссоциация* [422–424] обусловлена зеемановским взаимодействием. Скорость этого процесса пропорциональна квадрату напряженности магнитного поля  $H$ :

$$1/\tau_{\text{магн}} = b_v H^2. \quad (1.89)$$

*Штарковская преддиссоциация* [157, 422] – единственный вид преддиссоциации, оператор которой не является полносимметричным, поскольку так же, как оператор дипольного электрического перехода, пропорционален дипольному моменту молекулы. Правила отбора для штарковской преддиссоциации поэтому аналогичны правилам отбора для оптических переходов. Скорость штарковской преддиссоциации пропорциональна квадрату напряженности электрического поля. Хорошо изучена на примере преддиссоциации  $I_2 (B0_u^+)$  (см. п. 3.5.2).

Преддиссоциация связанного состояния отталкивательным того же типа симметрии, не пересекающимся с первым (кинетическая преддиссоциация или диабатический распад) (см. рис. 1.5, а, г), также встречается довольно часто. Взаимодействующие состояния при этом случае смешиваются оператором кинетической энергии ядер  $H_v$ . Скорость распада увеличивается с повышением значения  $v$ . Эти процессы хорошо изучены на примере  $H_2$  (см. § 3.2),  $N_2^+$  [422] и  $HeH$  (см. [3а] и сс.).

На рис. 1.5, г изображен случай "сильного" взаимодействия диабатических связывающего и отталкивательного состояний, при котором вероятность диабатического перехода колеблющейся молекулы из состояния, изображенного точкой а, в точку b значительно меньше, чем из точки а в точку d, и соответственно из точки с в точку d значительно меньше, чем из точки с в точку b. Состояние  $AB^*$  при энергии, большей, чем соответствующая барьеру на КПЭ (пунктир), практически принадлежит непрерывному спектру энергии. Это не означает, что вероятность диабатического перехода равна нулю. В частности, может не наблюдаться радиационный переход из состояния  $AB^{**}$ : да-



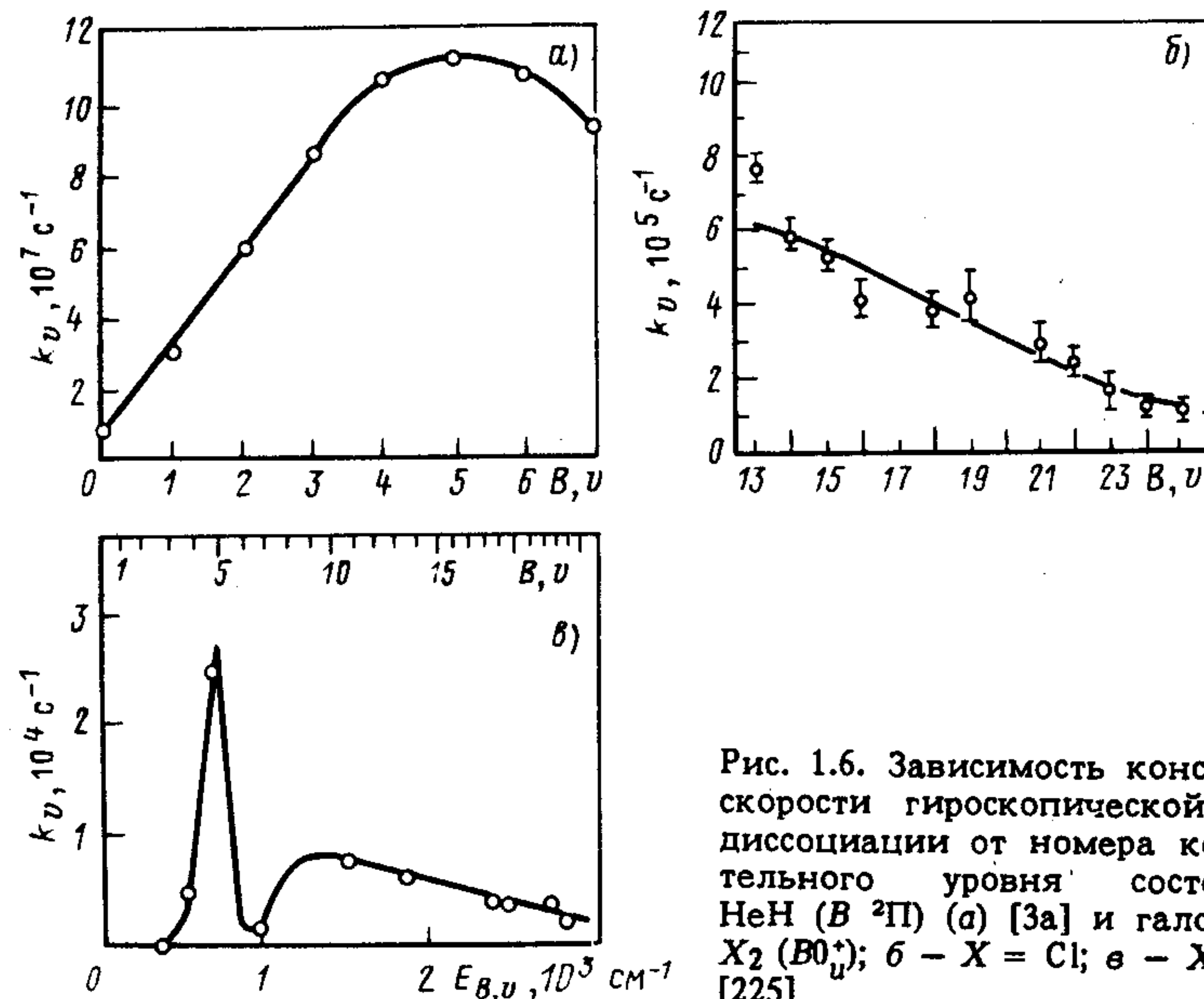


Рис. 1.6. Зависимость константы скорости гироскопической преддиссоциации от номера колебательного уровня состояний HeH ( $B^2\Pi$ ) (а) [3а] и галогенов  $X_2 (B0^+)$ ; б —  $X = Cl$ ; в —  $X = Br$  [225]

же если вероятность адиабатического перехода равна  $10^{-3}$ , скорость его  $1/\tau_{\text{adia}} = 10^{10} \text{ с}^{-1}$  будет много больше скорости радиационного перехода. Подобный случай, по-видимому, имеет место в состоянии  $E^3 \Sigma_u^-$  молекулы  $O_2$  (см. п. 3.4.1).

Часто имеет место случай взаимодействия состояний одинакового типа симметрии промежуточной силы [137]. На рис. 1.5, д изображены КПЭ состояний  $B0^+$  и  $B'0^+$  молекулы  $IBr$ , образующиеся в результате взаимодействия адиабатических состояний симметрии  $0^+$ , связывающего и отталкивательного. Матричный элемент взаимодействия этих состояний не слишком велик, и в спектре поглощения при энергии большей, чем соответствующая точка пересечения, наблюдаются две прогрессии полос, соответствующие переходам в состояния  $B$  и  $B'$ , т. е. состояние  $B$  в этой области энергий не принадлежит непрерывному спектру энергии. Соответственно при переходе на часть КПЭ, находящуюся выше порога диссоциации состояния  $B'$  с вероятностью, большей 0,62, наблюдается адиабатический переход из состояния  $B$  в  $B'$  (см. подробнее в п. 3.9.2).

Поскольку зависимость ФФК от номера уровня связанного состояния различна для разных случаев пересечения или сближения КПЭ связанного и отталкивательного состояний, неодинакова и зависимость от номера уровня скорости преддиссоциации.

Таблица 1.1. Правила отбора для спонтанной электронной преддиссоциации двухатомных молекул [422]

#### А. Правила отбора для угловых моментов

Оператор а	$ \Delta L $	$ \Delta S $	$ \Delta \Sigma $	$ \Delta \Omega $	$ \Delta J $	Зависимость от $Z, \mu, J^b$	Порядок величины для $I_2$ , $\text{см}^{-1}$
$H_V$	0	0	0	0	0	$\sim \mu^{-0,75}$	100 <sup>в</sup>
$H_{SI}$	$\leq 1$	$\leq 1$	$\leq 1$	0	0	$\sim Z^{-4}$	$7 \cdot 10^3$
$H_{SS}$	$\leq 2$	$\leq 2$	$\leq 2$	0	0	—	$\leq 1$
$H_{IR}$	$\leq 1$	0	$\leq 1$	$\leq 1$	$\leq 1$	$\sim J$	$10^{-4} J$
$H_{SR}$	$\leq 1$	$\leq 1$	$\leq 1$	$\leq 1$	0	$\sim J$	$10^{-4} J$
$H_G$	$\leq 1$	0	$\leq 1$	$\leq 1$	0	$\sim J$	0,06 J
$H_{HFS}$	$\leq 1$	$\leq 1$	$\leq 1$	$\leq 1$	$\leq 1$	$\sim \mu^{-1} Z$	0,3
$H_{MD}$	$\leq 2$	0	0	$\leq 2$	$\leq 2$	$\sim Z^3$	0,1
$H_{EQ}$	$\leq 1$	0	$\leq 1$	$\leq 1$	$\leq 1$	—	0,5
$H_Z$	$\leq 1$	0	0	$\leq 1$	$\leq 1$	—	1
$H_S$	$\leq 1$	0	0	$\leq 1$	$\leq 1$	—	1

#### Б. Правила отбора для четности $\Gamma$

Оператор.	Полная четность	Четность $u-g$	Четность по Кронингу д
$H_V$	+	+	+
$H_{FS}$	+	+	+
$H_G$	+	+	+
$H_{HFS}$	+	+	+
$H_Z$	+	+	—
$H_S$	—	—	+

Примечание: а — операторы:  $H_V$  — колебательного,  $H_{SI}$  — спин-орбитального,  $H_{SS}$  — спин-спинового,  $H_{IR}$  — орбитально-вращательного,  $H_{SR}$  — спин-вращательного,  $H_G$  — гироскопического,  $H_{HFS}$  — сверхтонкого,  $H_{MD}$  — ядерного магнитно-дипольного,  $H_{EQ}$  — электрического квадрупольного,  $H_Z$  — зеемановского,  $H_S$  — штарковского взаимодействий; б — зависимость скорости преддиссоциации от заряда ядра  $Z$ , приведенной массы молекулы  $\mu$ , полного углового момента  $J$ ; в — примерное значение матричного элемента взаимодействия для  $I_2$  (принято: индукция магнитного поля 1 Тл, электрического 1 дБ); г — "+" — оператор четный, "—" — нечетный; д — для состояний  $\Omega = 0$ .

Наиболее типичны зависимости, приведенные на рис. 1.6, а, б, в и получающиеся при расположениях КПЭ, изображенных на рис. 1.5, а, б и 1.5, в (кривые 1, 2) соответственно. Пересечение на



рис. 1.5, б отличается от пересечения на рис. 1.5, в (левая отталкивательная кривая) тем, что осуществляется при энергии, меньшей, чем необходимая для преддиссоциации, на  $\Delta E$ . Провал на кривой  $1/\tau_{\text{пред}} = f(\nu)$ , наблюдаемый при некоторых значениях  $\nu$  (рис. 1.6, в), является следствием дефазировки  $\chi_i$  и  $\chi_j$  или их разными периодами (см. пп. 1.2.6 и 3.6.1).

Правила отбора для наиболее важных типов преддиссоциации приведены в табл. 1.1.

Возможность неадиабатических процессов, в том числе преддиссоциации, в многоатомных молекулах гораздо богаче, чем в двухатомных, это является прямым следствием многомерности ППЭ, в частности повышения времени жизни возбужденных состояний за счет связи различных колебательных мод и протяженности области взаимодействия адиабатических ППЭ.

### 1.2.9. Диссоциация, колебательная и вращательная преддиссоциация [25, 26, 48, 63, 226, 227, 371]

Эти процессы, как и рассмотренные в пп. 1.2.7, 1.2.8, имеют существенно различный характер в двух- и многоатомных молекулах; общей является только возможность их рассмотрения в рамках одного состояния (если отсутствуют неадиабатические процессы при распаде этих состояний, см. ниже).

Диссоциация двухатомной молекулы, т. е. процесс распада молекулы в состоянии, соответствующем непрерывному спектру (чисто отталкивательном или связанном, но с энергией, большей, чем энергия диссоциации с учетом потенциальных барьеров), протекает за одно колебание, т. е. за время порядка  $10^{-13}$  с. Вращательная преддиссоциация (третий случай преддиссоциации [25, с. 297]) двухатомной молекулы, т. е. распад вращательно-возбужденного состояния с  $J, K > 0$  и энергией возбуждения большей, чем энергия диссоциации молекулы со значением вращательных квантовых чисел  $J, K = 0$ , но меньшей, чем энергия диссоциации с  $J, K > 0$  – более медленный процесс, поскольку представляет собой туннельный эффект, т. е. просачивание через центробежный потенциальный барьер.

Диссоциация многоатомной молекулы даже в чисто отталкивательном состоянии не может рассматриваться как одно колебание. Рассмотрим, например, диссоциацию связывающего состояния линейной симметричной трехатомной молекулы  $\text{CO}_2$  на  $\text{CO} + \text{O}$  (рис. 1.7). Как известно, любое колебательное движе-

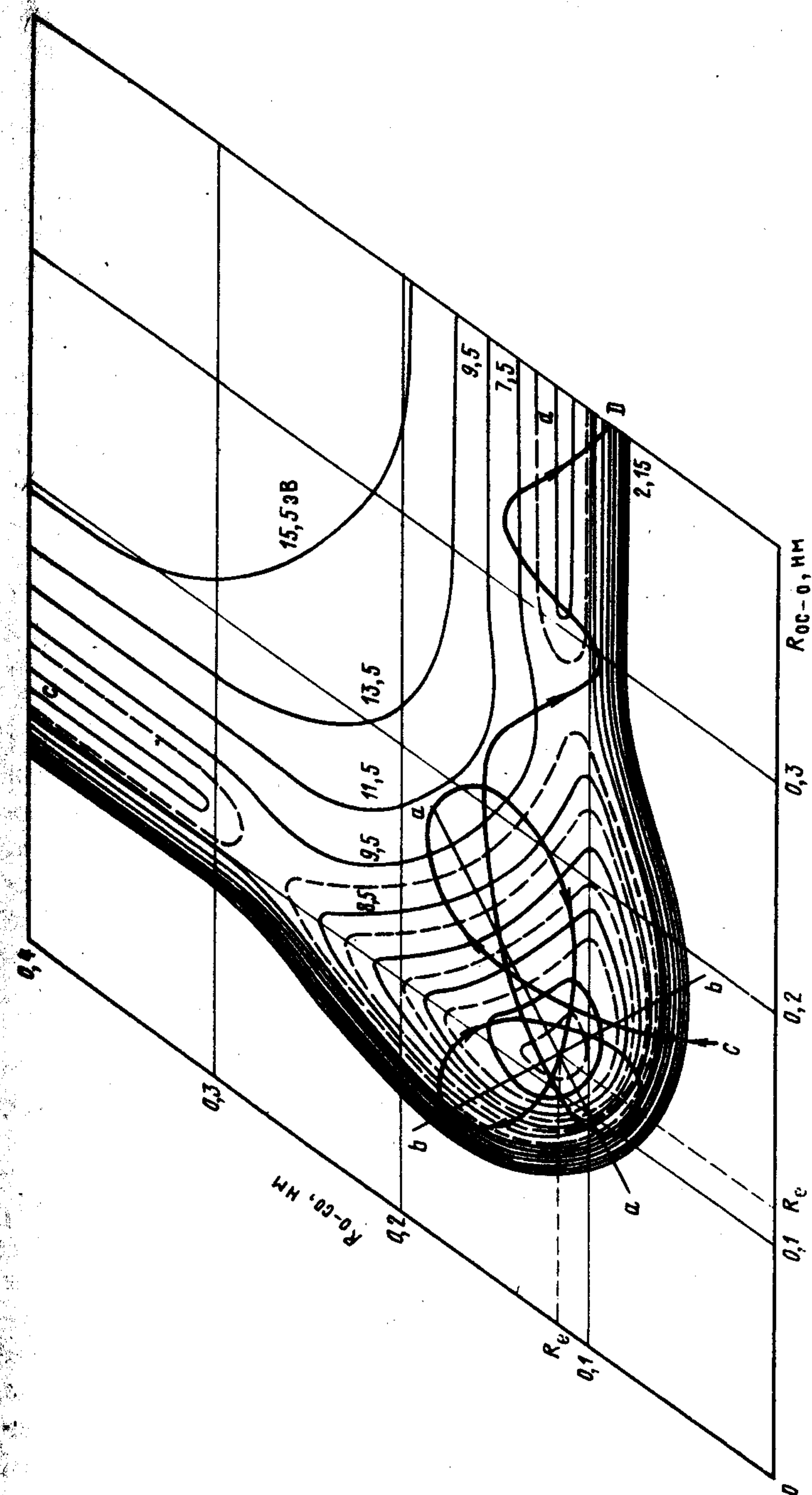


Рис. 1.7. К диссоциации трехатомной молекулы



ние, в том числе процесс диссоциации или колебательной предиссоциации, можно, в принципе, описать как движение фигуративной точки по многомерной ППЭ [26, с. 460], была бы только эта поверхность известна. Симметричным валентным колебаниям в связанном состоянии  $\text{CO}_2$  соответствует движение по прямой  $a-a$ , антисимметричным – по прямой  $b-b$ . Поскольку прямая  $b-b$  не перпендикулярна эквипотенциалам, а диссоциации  $\text{CO}_2$  на  $\text{CO} + \text{O}$  соответствует выход фигуративной точки в долины  $c$  или  $d$ , ясно, что движение этой точки при описании диссоциации должно описываться движением по кривой  $\bar{C}-D$  (нанесена качественно), отличной от прямой  $b-b$ , т. е. иными словами, возбуждением как антисимметричных, так и симметричных валентных колебаний. Если ППЭ  $\text{CO}_2$  рассмотреть в других координатах, то можно заметить, что в процессе диссоциации этой молекулы в общем случае должно наблюдаться и возмущение деформационных колебаний. Это приводит к довольно сильному утверждению, что коллинеарный распад линейных молекул маловероятен, т. е. составляет небольшую долю неколлинеарного. Следовательно, распад любой трехатомной молекулы описывается по законам точечной группы симметрии  $C_1$  или  $C_s$ , и корреляционные диаграммы между электронными состояниями линейных молекул и продуктами их диссоциации надо строить в группах симметрии не  $C_{\infty v}$  и  $D_{\infty h}$ , а  $C_1$  или  $C_s$  соответственно [63]. Понижение симметрии в процессе распада возбужденного состояния может привести из-за правил непересечения к появлению потенциальных барьеров по координате распада, которые отсутствуют при коллинеарном разлете фрагментов молекулы. Подобный эффект наблюдается в  $\text{CO}_2$  (см. п.4.4.1).

Как известно [25, с. 282], спектр поглощения двухатомной молекулы в случае, если он соответствует переходу в чисто отталкивательную часть связанного состояния, хорошо аппроксимируется гауссианом, или гауссианом, исправленным на частотный фактор. В многоатомных молекулах это также имеет место. Примером являются А-полосы поглощения алкил- и перфторалкилиодидов  $\text{RI}$ ,  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CF}_3$  и т. д. [58]. Однако это наблюдается не всегда. Как показывают расчеты (см. [227] и сс.), при некоторых свойствах верхнего отталкивательного состояния линейных симметричных трехатомных молекул  $\text{XY}_2$  (по крайней мере) на плавный диссоциативный спектр поглощения, соответствующий переходу в это состояние, может накладываться структура,

объясняющаяся колебательным возбуждением фрагмента  $\text{XY}$  в процессе диссоциации.

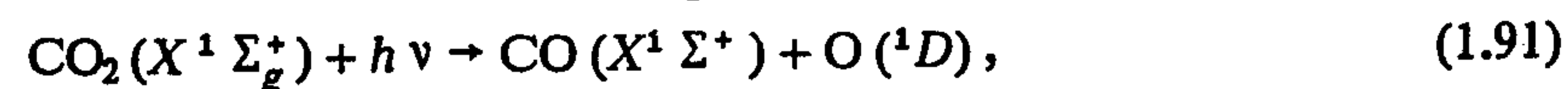
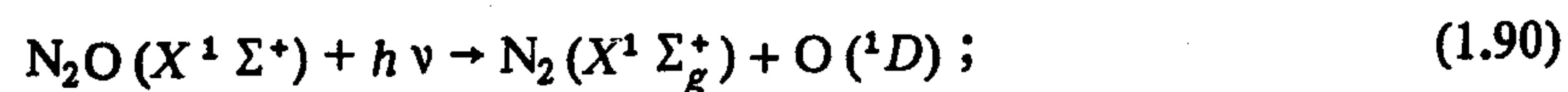
Вопрос о динамике распада возбужденных состояний многоатомных молекул при фотодиссоциации и перераспределении избытка энергии возбуждения над энергией диссоциации по колебательным, вращательным и трансляционным степеням свободы очень важен, но довольно сложен для решения. Поскольку информация о форме ППЭ возбужденных состояний даже трехатомных молекул пока практически отсутствует и точное численное решение задачи о динамике распада невозможно, применяют различные приближения, в частности статистическую модель, модели Франка–Кондона, мягкого и твердого радикала (см. [371] и сс.). Пока, к сожалению, все эти модели не имеют предсказательной силы, т. е. не могут быть применены для описания процесса диссоциации любой наперед заданной даже трехатомной молекулы. Однако их успешно применяли для объяснения распределения энергии между различными степенями свободы при фотодиссоциации  $\text{ICN}$ ,  $\text{NOCl}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{CF}_3\text{I}$  (см. [371] и сс.). Статистическая модель может быть применена для описания диссоциации и предиссоциации в том случае, если перед распадом молекула совершает достаточно большое (десятки и более) число колебаний, в процессе которых происходит стохастизация колебательной энергии, т. е. перекачка ее от одной колебательной моды к другой с последующим статистически равновесным (в данном электронном состоянии) распределением.

Этот процесс, впрочем, при некоторых условиях может протекать с малой вероятностью. Расчеты показывают (см., например, [226]), что в симметричной трехатомной молекуле  $\text{XY}_2$  с большим отношением массы атома  $X$  к массе атома  $Y$   $m_x / m_y > 16$  (пример – молекула  $\text{H}_2\text{O}$ ) перед диссоциацией связывающего состояния с энергией возбуждения, превышающей энергию его диссоциации в 1,5 раза, возбужденная молекула может совершить более 100 колебаний. В этом случае большое различие частот разных мод колебаний приводит к их слабому замешиванию. Если  $m_x / m_y$  близко к 1, то связь между различными модами в молекуле  $\text{XY}_2$  достаточно сильна и при энергии ее возбуждения, близкой к порогу диссоциации, время стохастизации должно быть не более  $10^{-11}$  с (см. [46, 63] и сс.).

Неосторожный подход к интерпретации процессов распада возбужденных состояний многоатомных молекул, лежащих вы-



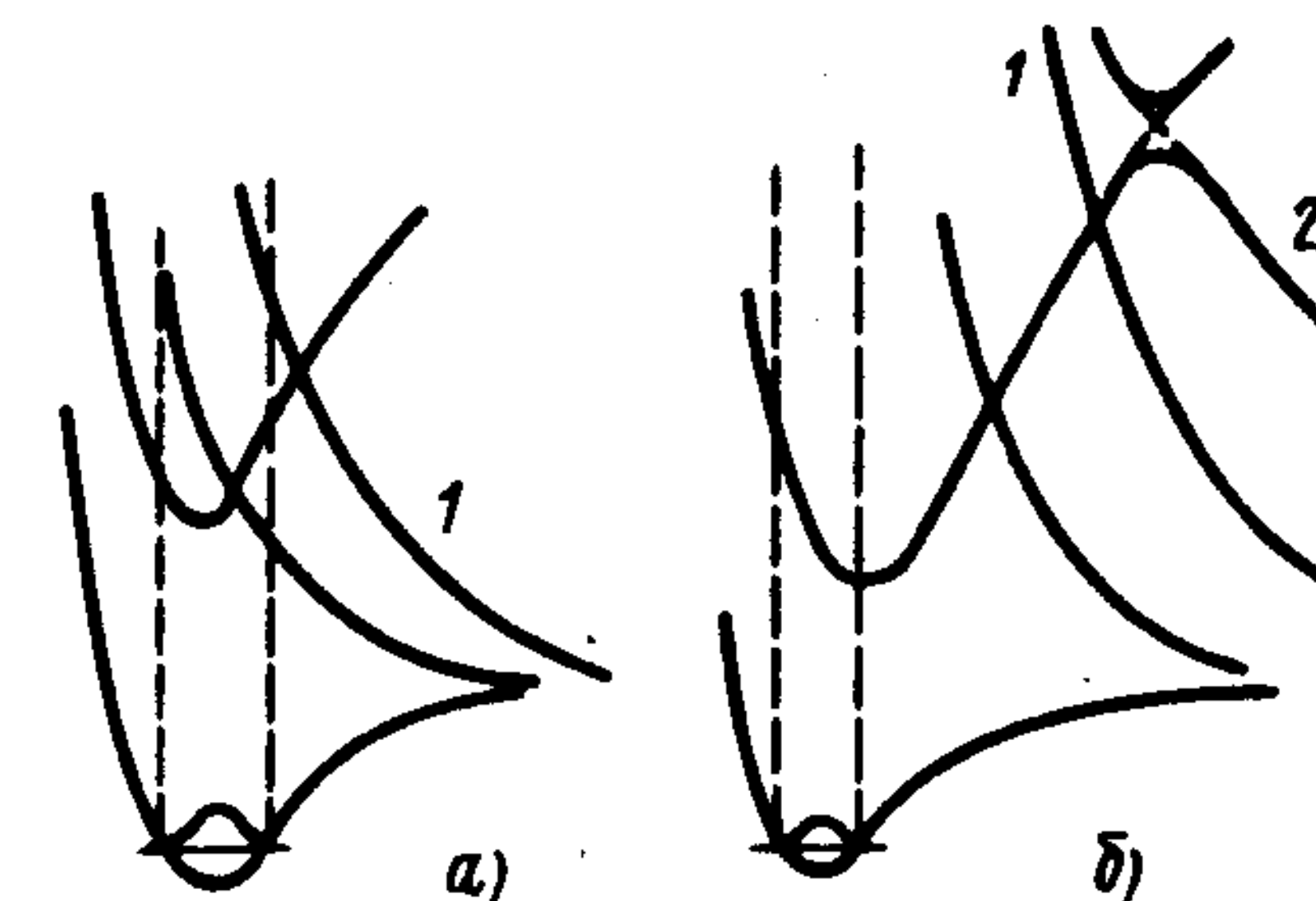
ше адиабатической энергии их диссоциации, может привести к ошибкам. Примером может являться фотохимия молекул  $N_2O$  и  $CO_2$  (см. § 4.5 и п. 4.4.1). При интерпретации фотопроцессов в этих молекулах в спектральной области короче длины волны, соответствующей первым разрешенным каналам фотораспада



считали априори, что поскольку люминесценция этих молекул отсутствует, то с квантовым выходом  $\varphi_{NO_2}(\lambda)$ ,  $\varphi_{CO_2}(\lambda) = 1$  должен наблюдаться их фотораспад при любых давлениях. Как оказалось, это не так. В спектральной области  $\lambda = 158 \div 162$  нм  $\varphi_{N_2O}(\lambda)$  близко к нулю при  $p_{N_2O} > 200$  гПа, а в спектральной области  $\lambda = 167 \div 125$  нм  $\varphi_{CO_2}(\lambda) = 0,7 \div 0,2$  при  $p_{CO_2} > 13$  Па. Механизм этого эффекта может быть различным, однако при любом механизме (если это не молекула, подобная рассмотренной выше  $XY_2$  с большим отношением  $m_x/m_y$ ) диссоциация возбужденных состояний должна быть невозможной по энергетическим соображениям: заселяемое состояние является связанным и вообще не коррелирует с продуктами диссоциации, лежащими ниже области ППЭ, заселенной в оптическом переходе (рис. 1.8, а), или по координате распада этого состояния на фрагменты есть потенциальный барьер, являющийся, например, следствием правила непересечения (рис. 1.8, б). Преддиссоциация при этом или невозможна по энергетическим соображениям (кривые 1 на рис. 1.8, а, б), или протекает с малой скоростью из-за существования каких-либо запретов.

Ситуация, подобная изображенной на рис. 1.8, а (кривая 1), характерна, по-видимому, для оптических переходов в ридберговские состояния, сопровождающиеся заселением их нижних колебательных уровней (пример – фотораспад алкил- и перфторалкилиодидов в ВУФ-области спектра [61]; подобная изображенной на рис. 1.8, б (кривая 1) – фотораспаду  $N_2O$  ( $\lambda = 162 \div 158$  нм) (см. § 4.5), подобная изображенной на рис. 1.8, б (кривая 2) – фотораспаду  $CO_2$  ( $\lambda = 167 \div 123$  нм) (см. п. 4.4.1). Люминесценция этих состояний молекул при этом не наблюдается, поскольку скорость радиационного перехода много меньше скорости преддиссоциации или (при больших давлениях) ударной дезактивации этих состояний; радиационное время жизни при этом может

Рис. 1.8. К существованию долгоживущих состояний многоатомных молекул



значительно превосходить значение, рассчитанное по спектрам поглощения по причинам, обсуждаемым в пп. 1.2.5, 1.2.7.

Если в процессе поглощения фотона заселяется отталкивательное состояние и известно, с какими фрагментами молекулы оно коррелирует адиабатически, то в общем случае нет оснований ожидать, что данное состояние распадается на эти фрагменты с вероятностью, равной 1. В процессе его распада могут иметь место неадиабатические процессы. Подобный эффект наблюдается в А-полосе поглощения алкилиодидов, и в некоторой степени перфторалкилиодидов [2, 35, 58]: если во франк-кондоновской зоне состояние, коррелирующее с фрагментами, имеющими более низкую энергию возбуждения, лежит выше состояния, сходящегося к продуктам с более высокой энергией возбуждения (рис. 1.9, а), то в процессе распада этих состояний весьма вероятны неадиабатические процессы, т. е. переходы с одной ППЭ на другую. Вероятность этих процессов зависит, как всегда (см. п. 1.2.8), от матричных элементов их взаимодействия и времени прохода фигуративной точки через область сближения этих состояний. Качественная зависимость вероятности неадиабатических процессов от энергии фотона, т. е. фактически от скорости движения фигуративной точки, подчиняется правилу Ландау–Зинера [42, с. 385; 47]. В случае, если пересечение отталкивательных состояний осуществляется во франк-кондоновской зоне, на парциальных сечениях поглощения, соответствующих переходам в состояния, диссоциирующие по различным каналам, могут наблюдаться осцилляции. Кривая полного сечения поглощения при этом остается гладкой. Механизм данного эффекта проиллюстрирован на рис. 1.9, б.

Предположим, что силы осциллятора оптических переходов во взаимодействующие состояния  $\tilde{A}$  и  $\tilde{B}$ , сходящихся адиабатически к  $A_2 + B_2$  и  $A_1 + B_1$  соответственно, примерно одинаковы, а



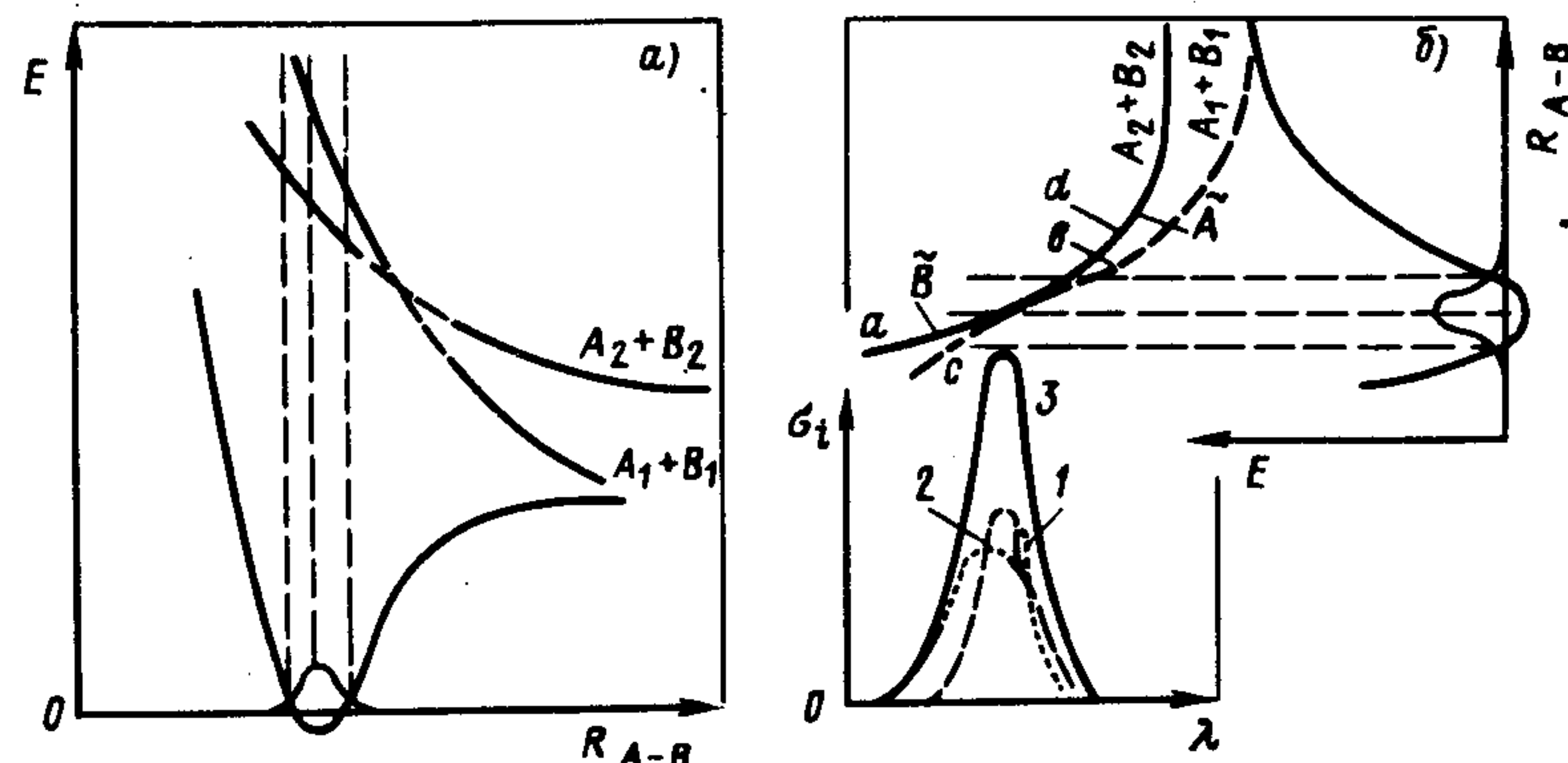


Рис. 1.9. Взаимодействие отталкивательных состояний в процессе диссоциации

ППЭ этих состояний в области вертикального перехода сближаются и отталкиваются по координате распада, т. е. вероятности перехода из точки  $a$  в точку  $b$  и из точки  $c$  в точку  $d$  малы. Тогда спектральные зависимости парциальных сечений поглощения, соответствующих переходам в состояния, диссоциирующие на  $A_2 + B_2$  (1) и  $A_1 + B_1$  (2), будут иметь осциллирующий характер. Действительно, оптическому переходу на ППЭ состояния  $B$  соответствует более широкий с меньшим максимальным значением  $\sigma_i(\lambda)$  спектр поглощения (левая часть кривой 1 и правая – кривой 2). Поскольку парциальное сечение поглощения, соответствующее распаду на  $A_2 + B_2$ , обусловлено переходом на ППЭ состояния  $\tilde{B}$  до зоны пересечения и состояния  $\tilde{A}$  после зоны пересечения, на кривой 1 в точке, соответствующей зоне пересечения, должно наблюдаться резкое изменение сечения поглощения как следствие изменения крутизны ППЭ. Аналогичным образом должна вести себя и кривая 2. Для появления осцилляций необходимы малая скорость движения фигуративной точки, что обеспечивается пересечением ППЭ во франк-кондонской зоне, и малый угол, под которым они пересекаются. Суммарное сечение поглощения (3) при этом – гладкая, без особенностей, кривая.

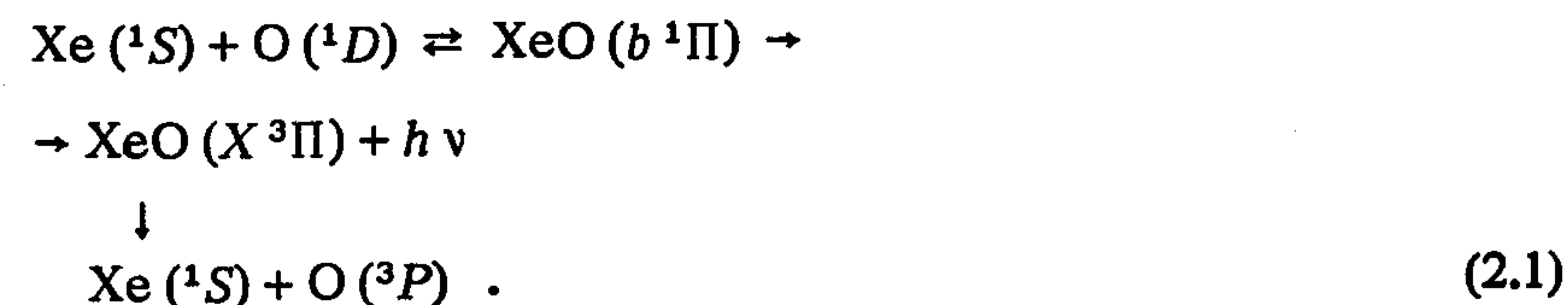
По видимому, наличием этого эффекта объясняются осцилляции парциальных сечений поглощения, соответствующих фотораспаду  $\text{CH}_3\text{I}$  на  $\text{CH}_3 + \text{I} (^2P_{1/2})$  и  $\text{CH}_3 + \text{I} (^2P_{3/2})$  [2].

## Глава 2. ГАЗОФАЗНАЯ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В ВИДИМОЙ И УФ-ОБЛАСТЯХ СПЕКТРА

### 2.1. ОПРЕДЕЛЕНИЯ [71, 73]

Хемилюминесцентные реакции – процессы столкновения частиц, сопровождающиеся изменением их химического состава и излучением фотона, а также процессы рекомбинации сталкивающихся частиц в короткоживущий комплекс (квазимолекулу), часть или вся энергия возбуждения которого деградирует посредством излучения фотона.

Без второй части определения из хемилюминесцентных реакций по чисто формальным соображениям были бы исключены процессы столкновения частиц (например, фрагментов эксимеров), сопровождающиеся образованием ЭКВ возбужденных, в том числе связанных, комплексов этих частиц и излучательным переходом в отталкивательное (поэтому и нет изменения химического состава) состояние, например



Под изменением химического состава в данном определении следует понимать и процесс обмена двух идентичных частиц, который можно зарегистрировать в виде изотопного обмена



(здесь  $n, m$  – массы изотопов  $A$ ,  $n \neq m$ ).

Часто под хемилюминесцентными реакциями понимают и процессы электронной дезактивации с переносом энергии (см. п. 2.2.3), приводящие к распаду возбужденных состояний одних частиц, появлению колебательно-вращательного, электронного или ЭКВ-возбуждения у других:



и сопровождающиеся излучением фотона в ИК-[реакция (2.3)] или видимой УФ-областях спектра [реакция (2.4)]. Методологически это, с нашей точки зрения, неправильно.



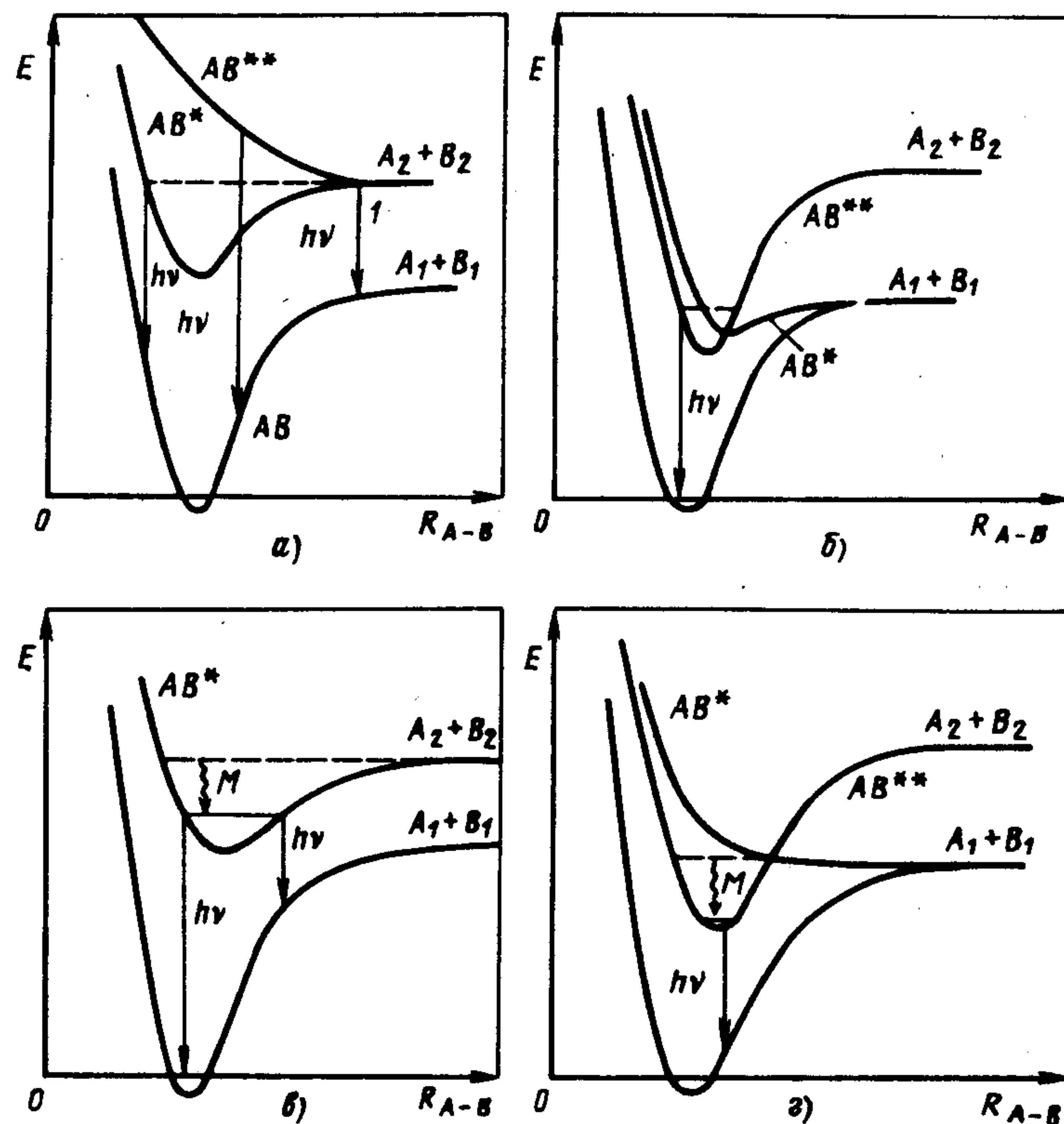


Рис. 2.1. Рекомбинации с излучением:

а – обращенная диссоциация (1 – индуцированная столкновениями люминесценция); б – обращенная преддиссоциация; в, г – трехчастичная рекомбинация с излучением

Очень тонкая грань имеется между индуцированным столкновением оптическим переходом (рис. 2.1, а, процесс 1) и разновидностью хемилюминесцентных реакций – инверсной диссоциацией по отталкивательному состоянию (см. ниже). В первом случае, если одна из частиц – возбужденный атом, наблюдается уширенная за счет столкновения атомарная линия (столкновение ослабляет запрет на оптический переход), во втором – широкая молекулярная полоса. Очевидно, что при увеличении кинетической энергии сталкивающихся партнеров их сближение может осуществляться до столь малых расстояний, что наряду с атомарной линией будет наблюдаться и молекулярная полоса

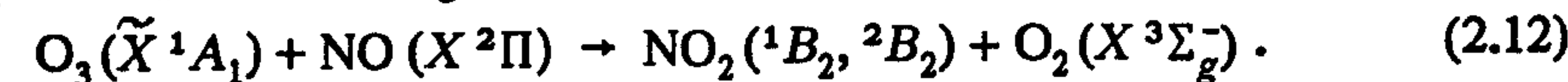
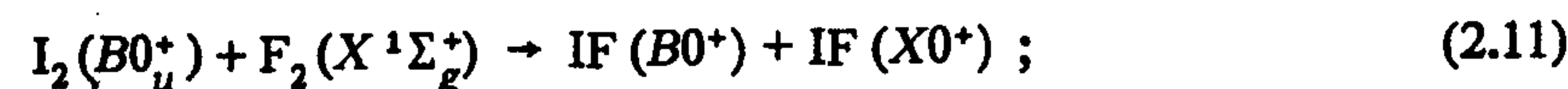
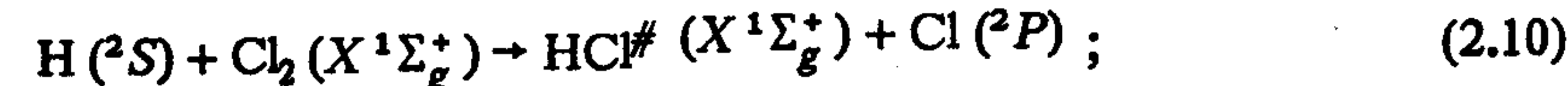
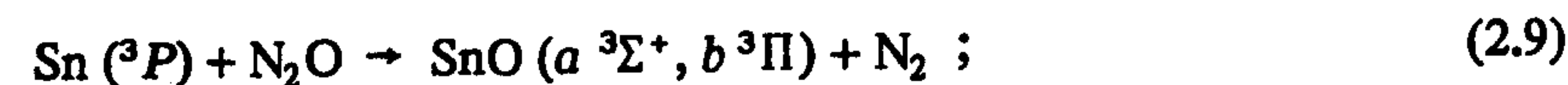
(рис. 2.1, а). Если возбужденная частица многоатомна, то отличить эти процессы значительно сложнее.

Хемилюминесцентные реакции в газовой фазе подразделяются на обменную хемилюминесценцию и рекомбинацию с излучением.

Обменная хемилюминесценция – бимолекулярные обменные реакции, некоторые из продуктов которых образуются в колебательно-вращательном, электронном или ЭКВ возбужденных состояниях:



Примерами таких реакций являются процессы типа [315]



Рекомбинация с излучением (или хемилюминесценция при рекомбинации) – рекомбинация частиц, сопровождающаяся излучением образовавшейся при этом молекулы или эксимера.

Рекомбинация с излучением довольно четко может быть подразделена на два типа процессов – фоторекомбинацию и трехчастичную рекомбинацию с излучением; фоторекомбинация, в свою очередь, на обращенную диссоциацию и обращенную преддиссоциацию.

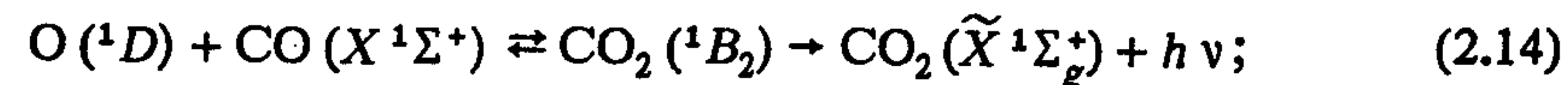
Фоторекомбинация – процесс рекомбинации двух частиц в третью, ЭКВ-возбуждение которой деградирует посредством излучения фотона



Обращенная диссоциация (инверсная диссоциация), обращение диссоциации вращением, обращение колебательной преддиссоциации – фоторекомбинация, в процессе которой возбужденная молекула или эксимер образуется в адиабатическом



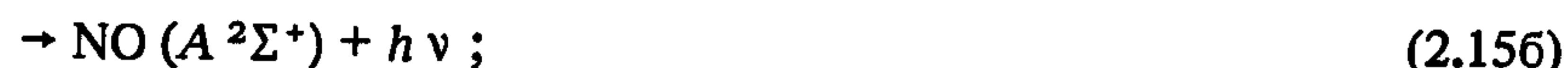
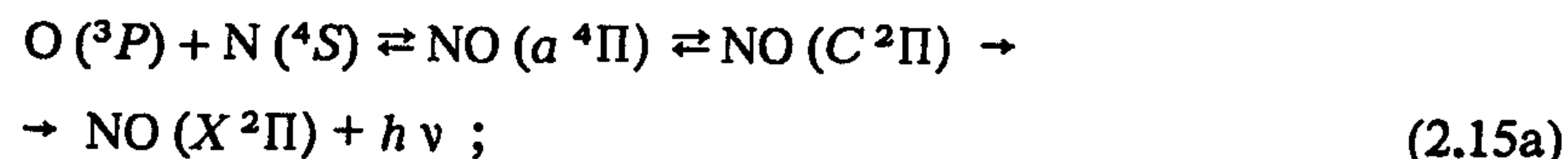
процессе, т. е. вдоль одной ППЭ (КПЭ) (см. рис. 2.1, а). Примерами могут быть реакции (2.1) и



$\lambda = 200 \div 300$  нм [64], см. п. 4.4.2.

Обращенная (инверсная) преддиссоциация (обращение электронной преддиссоциации) – фоторекомбинация, в процессе которой имеет место неадиабатический переход (рис. 2.1, б).

Примеры:



$\lambda = 191,5 \div 250$  нм,  $\delta$ -полосы NO [реакция (2.15a)] и  $\lambda = 1224$  нм [реакция (2.15b)],  $p \leq 26$  гПа (см. п. 3.12.1).

Трехчастичная рекомбинация с излучением – процесс рекомбинации двух частиц, протекающий с участием частицы – третьего тела, уносящий часть энергии возбуждения образующейся при рекомбинации молекулы (эксимера) и сопровождающийся излучением этой молекулы (эксимера). Этот процесс может иметь кинетику третьего

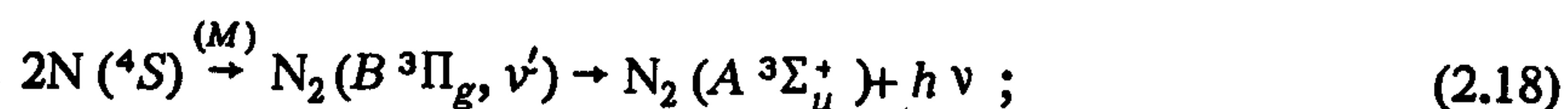


второго и даже первого, а также промежуточного между ними порядка:

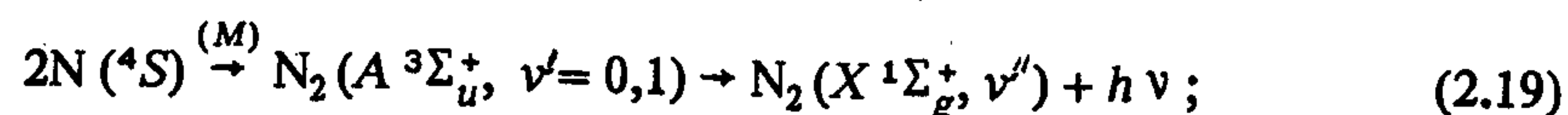


(скобки вокруг  $M$  означают, что кинетика процесса не является тримолекулярной, хотя  $M$  участвует в реакции).

Примеры:



$\lambda > 500$  нм, первая положительная система  $\text{N}_2$ . При  $M = \text{He}$ ,  $p_{\text{He}} < 20$  кПа – тримолекулярная кинетика; при  $M = \text{He}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $p_{\text{He}} = 4 \div 13$  гПа,  $p_{\text{N}_2} \leq 1,3$  гПа – кинетика промежуточная между би- и тримолекулярной относительно  $[\text{N}_2]$ ; при  $M = \text{N}_2$ ,  $p_{\text{N}_2} > 1,3$  гПа – бимолекулярная кинетика (см. п. 3.3.2):



$\lambda = 230 \div 350$  нм, полосы Вегарда–Каплана. При  $\text{N} (^4S) > 10^{12}$  см<sup>-3</sup> и  $p_{\text{N}_2} \leq 1,7$  кПа – реакция 1-го порядка относительно  $[\text{N} (^4S)]$  и  $[\text{N}_2]$ ; при  $[\text{N} (^4S)] = 10^{12} \div 10^{13}$  см<sup>-3</sup> и  $p_{\text{N}_2} > 1,3 \cdot 10^3$  гПа – реакция 1-го порядка относительно  $[\text{N} (^4S)]$  и нулевого относительно  $[\text{N}_2]$  (см. п. 3.3.2).

Наиболее полной характеристикой хемилюминесцентной реакции является спектральное распределение константы скорости хемилюминесценции,  $k_{\text{хл}}(\lambda)$ .

Спектральное распределение константы скорости хемилюминесценции реакции:

с мономолекулярной кинетикой, фотон/(част. · с · нм),

$$k_{\text{хл}}^1(\lambda) = J_{\text{хл}}(\lambda) / [A]. \quad (2.20)$$

Здесь и далее  $J_{\text{хл}}(\lambda)$  [фотон/(см<sup>3</sup> · с · нм)] – интенсивность хемилюминесценции, излучаемой из 1 см<sup>3</sup> зоны реакции за 1 с в телесном угле  $4\pi$  ср в спектральном интервале  $\Delta\lambda = 1$  нм; частица  $A$  – реагент (молекула, радикал, атом), концентрации которого пропорциональна скорость хемилюминесцентной реакции: с кинетикой, промежуточной между би- и мономолекулярной, фотон/(част. · с · нм),

$$k_{\text{хл}}^1(\lambda, [M]) = \frac{J_{\text{хл}}(\lambda, [M])}{[A]}. \quad (2.21)$$

Здесь константа скорости 1-го порядка  $k_{\text{хл}}^1(\lambda, [M])$  не зависит линейно от  $[M]$ ;

с бимолекулярной кинетикой, фотон·см<sup>3</sup> / (част.<sup>2</sup> · с · нм),

$$k_{\text{хл}}^2(\lambda) = \frac{J_{\text{хл}}(\lambda)}{[A][B]}; \quad (2.22)$$

с кинетикой, промежуточной между би- и тримолекулярной, фотон·см<sup>3</sup> / (част.<sup>2</sup> · с · нм),

$$k_{\text{хл}}^2(\lambda, [M]) = \frac{J_{\text{хл}}(\lambda, [M])}{[A][B]}; \quad (2.23)$$

с тримолекулярной кинетикой, фотон·см<sup>6</sup> / (част.<sup>3</sup> · с · нм),

$$k_{\text{хл}}^3(\lambda) = \frac{J_{\text{хл}}(\lambda)}{[A][B][M]}. \quad (2.24)$$



Константа скорости хемилюминесценции реакции :  
с мономолекулярной кинетикой, фотон/(част.·с),

$$k_{\text{хл}}^1 = J_{\text{хл}} / [A] . \quad (2.25)$$

Здесь и далее  $J_{\text{хл}}$  [фотон/(см<sup>3</sup>·с)] – интенсивность хемилюминесценции, излучаемой из 1 см<sup>3</sup> зоны реакции за 1 с в телесном угле 4π ср в спектральном диапазоне  $\lambda_1 - \lambda_2$ , где имеет место хемилюминесценция.

Аналогичным образом, как интеграл по спектральному диапазону  $\lambda_1 - \lambda_2$  от спектрального распределения константы скорости хемилюминесценции, определяются константы скорости хемилюминесценции в реакциях с другой кинетикой. В дальнейшем индексы 1, 2, 3 в обозначении констант будут применяться только в таблицах. Молярность константы скорости и самой реакции всегда можно понять из размерности константы и ее обозначения.

## 2.2. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕКОМБИНАЦИИ С ИЗЛУЧЕНИЕМ

Наиболее интересны для понимания свойств возбужденных состояний свободных молекул реакции рекомбинации с излучением. Исследовав кинетику и спектр подобного процесса, можно не только получить спектроскопические характеристики излучающего возбужденного состояния, но и понять механизм его образования и распада, а также взаимодействия с состояниями, через которые оно заселяется. Рассмотрим общие закономерности этих процессов.

### 2.2.1. Обращенная диссоциация, обращение преддиссоциации вращением, обращение колебательной преддиссоциации [41, 71, 78, 92]

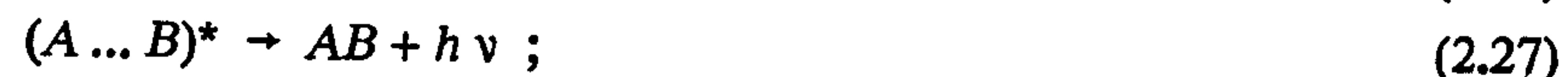
Это наиболее простой тип (для теоретического описания, но не для наблюдения) процессов рекомбинации с излучением. В случае столкновения двух атомов он поддается расчету в классическом или квантовомеханическом подходах. Реализуется два случая обращенной диссоциации: реакция проходит по отталкивательной или связывающей ППЭ (КПЭ). Обращение преддиссоциации вращением и обращение колебательной предис-

социации (см. п. 1.2.9) протекает по связывающей ППЭ (КПЭ) (см. рис. 2.1, а).

С точки зрения формальной кинетики обращение диссоциации



можно описать с помощью следующего механизма (см. рис. 2.1, а):



где  $(A \dots B)^*$  – электронно-возбужденное состояние  $AB$  с энергией возбуждения не меньшей, чем энергия его диссоциации (как правило, самый верхний колебательный уровень  $AB^*$ );  $AB$  – любое другое электронное состояние этой молекулы; процесс (2.28) – индуцированная столкновениями диссоциация, преддиссоциация, электронная дезактивация  $(A \dots B)^*$  или реакция (см. п. 2.2.3).

Интегральная интенсивность хемилюминесценции пропорциональна произведению  $[A][B]$  [фотон/(см<sup>3</sup>·с)]

$$J_{13a} = k_{13a} [A][B] , \quad (2.29)$$

где

$$k_{13a} = k_{26} k_{27} / (k_{26} + k_{27} + k_{28} [M]) \quad (2.30)$$

– константа (интегральная) скорости хемилюминесценции, фотон·см<sup>3</sup> / (част.<sup>2</sup>·с).

Оценим скорости процессов (2.26) – (2.28) при реально достижимых условиях эксперимента. Если ограничиться давлением, не превышающим одну десятую атмосферного  $[M] \leq 2 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>, принять константу скорости дезактивации равной газокинетической  $k_{28} \approx 3 \cdot 10^{-10}$  см<sup>3</sup>/с, то тушение фоторекомбинации будет заметным ( $k_{28} [M] > 0,1 (k_{26} + k_{27})$ ), только если  $k_{26} + k_{27} \leq 6 \cdot 10^9$  с<sup>-1</sup>. Очевидно, что для обращенной диссоциации по отталкивательному ППЭ (КПЭ) или по связывающей КПЭ двухатомной молекулы  $1/k_{26}$  равна примерно периоду колебания молекулы, т. е.  $k_{26} \approx 10^{13}$  с<sup>-1</sup>; для обращенной диссоциации по связывающей ППЭ трехатомных молекул  $k_{26} = 10^{10} + 10$  с<sup>-1</sup> (см. п. 4.4.2). Таким образом, если в процессе (2.26) образуется двух-, трехатомная молекула, скорость реакции (2.28) при  $[M] \leq$



$\leq 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  много меньше скорости диссоциации (2.28). Заметим, что в подавляющем большинстве обнаруженных к настоящему времени реакций рекомбинации с излучением молекула АВ – двух- или трехатомная. Исключение составляют только реакции атомов I ( $5p^5 \text{ } ^2P_{1/2}$ ) с перфторалкильными радикалами,  $R = \text{CF}_3, \text{CF}_3\text{CFCF}_3$  [67]:



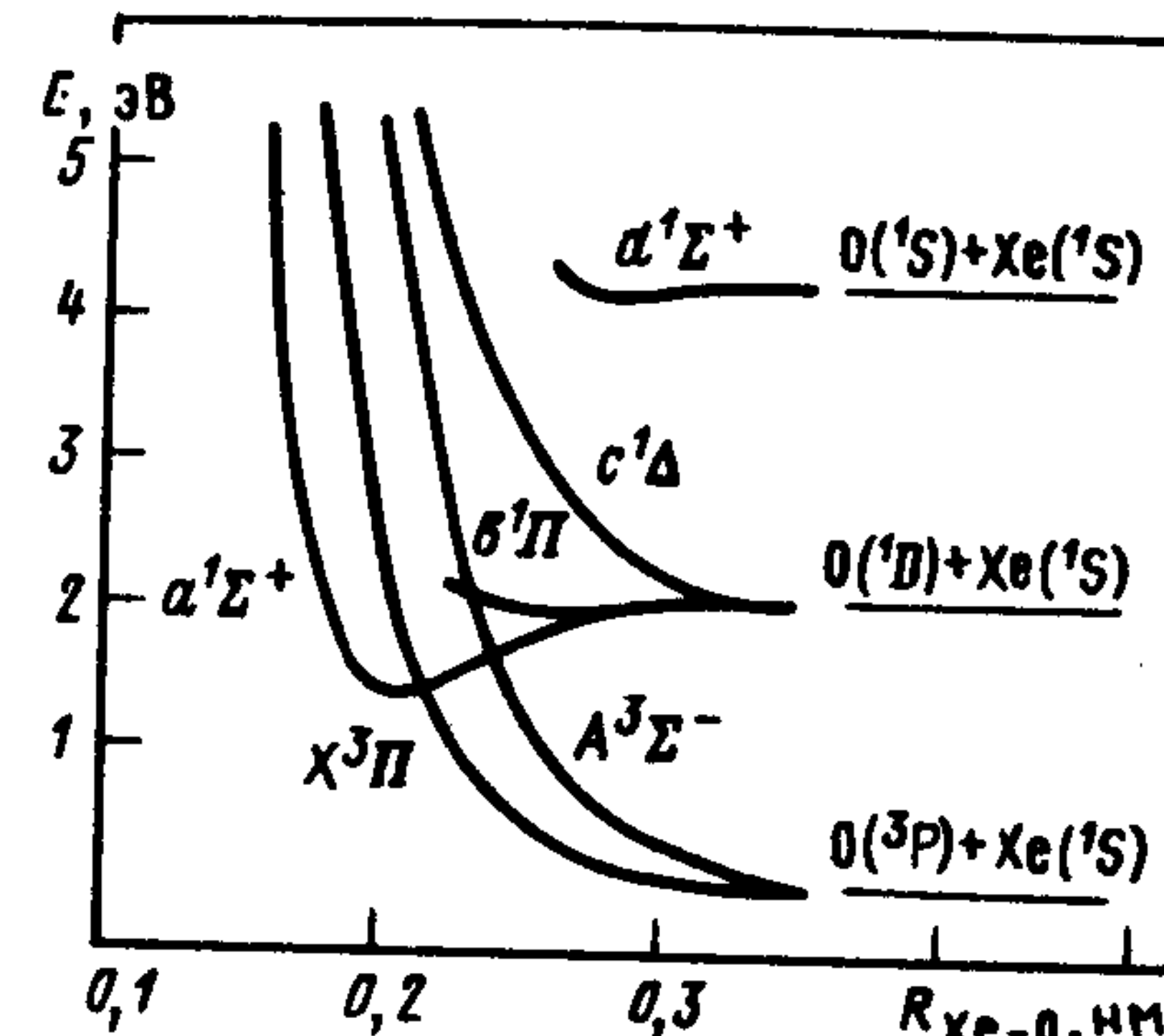
В реакции (2.31), однако, в процессе колебательной релаксации образующегося при рекомбинации I ( $5p^5 \text{ } ^2P_{1/2}$ ) + R состояния  $\text{RI}^*$  и в процессе его диссоциации [реакция, подобная реакции (2.28)] участвует частица М, т. е. реакция (2.31) – трехчастичная рекомбинация с излучением.

Следует заметить, что наблюдать обращенную диссоциацию по связывающей КПЭ, т. е. излучение с верхнего колебательного уровня  $\text{AB}^* - (\text{A} \dots \text{B})^*$  или обращение преддиссоциации вращением, обращение колебательной преддиссоциации в чистом виде можно, как правило, только при малых давлениях. Если исключить из рассмотрения хемилюминесценцию при рекомбинации фрагментов эксимеров ( $\text{He}_2, \text{HeH}$  и т. д.), то подавляющая часть подобных процессов наблюдается в ближней УФ- и видимой области спектра, а значение  $k_{27}$  для них, как правило, не превышает  $10^7 \text{ с}^{-1}$ . Учтем, что если глубина ППЭ (КПЭ) состояния АВ достаточно велика ( $\geq 1 \text{ эВ}$ ), то при нескольких соударениях с М энергия возбуждения  $(\text{A} \dots \text{B})^*$  становится меньше энергии, соответствующей порогу диссоциации, на несколько  $kT$  (см. п. 2.2.3), что делает диссоциацию [обратная реакция (2.26)] при  $T = 300 \text{ К}$  энергетически невозможной. Учтем также, что константы скорости колебательной релаксации

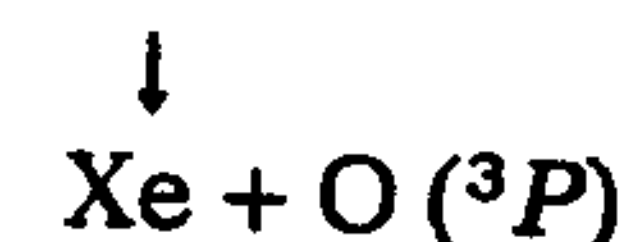
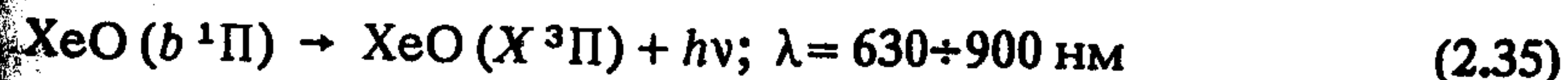
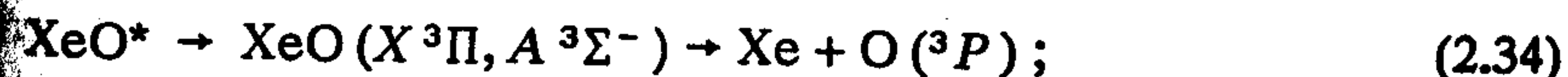
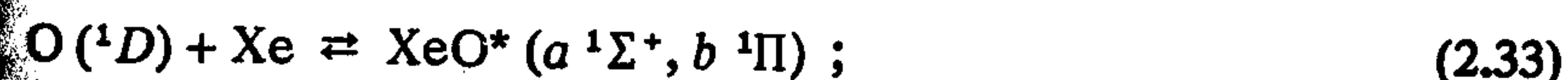


на высоких колебательных уровнях молекул велики (см. п. 2.2.3),  $k_{32} = 10^{-11} + 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$ . Поэтому даже при  $[M] = 10^{17} \text{ см}^{-3}$   $k_{32}[M] = k_{27} = 10^7 \text{ с}^{-1}$ , и со скоростями, сравнимыми со скоростью радиационного распада, происходит ударное заселение колебательных уровней, лежащих ниже предела диссоциации АВ, а обращенная диссоциация трансформируется в трехчастичную рекомбинацию с излучением (см. п. 2.2.3).

Рис. 2.2. Кривые потенциальной энергии  $\text{XeO}$  [62]



Исключение составляют процессы обращенной диссоциации, осложненные быстрой преддиссоциацией излучающего состояния, если последняя наблюдается с целого набора высоких, вплоть до порога диссоциации, колебательных уровней. В данном случае время жизни любого колебательного уровня по отношению к спонтанному распаду времени жизни между столкновениями с М и процессами (2.28), (2.32) можно пренебречь. Поэтому единственными достоверно отнесенными процессами обращенной диссоциации являются именно подобные процессы [реакции (2.1), (2.14)]. Механизм первого из них описывается процессами



(рис. 2.2);  $k_1 = (3,0^{+1,7}_{-1,1}) 10^{-17} \text{ фотон} \cdot \text{см}^3/(\text{част.}^2 \cdot \text{с})$ ;  $k_{33}^a \approx 5 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ ;  $k_{32}^a \approx 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$ ;  $k_{-33}^a \approx 6 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ ;  $k_{-33}^b \approx 1,4 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ ;  $k_{34}^{a,b} = 10^{11} + 10^{12} \text{ с}^{-1}$ ;  $k_{35} = 5 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$  [62]; индексы  $a, b$  соответствуют состояниям  $a \text{ } ^1\Sigma^+, b \text{ } ^1\Pi$ .

Расчет констант скорости обращенной диссоциации [41, 92]. Насколько нам известно, попытки расчета констант скорости обращенной диссоциации многоатомных молекул не предпринимались. Для случая столкновения двух атомов подобные расчеты проводились как в классическом, так и в квантомеханическом подходах. Классический подход для расчета константы



скорости обращенной диссоциации при столкновении атомов развит Бейтсом в 1951 г. [92]. Он базируется на классической теории рассеяния и справедлив, если при обращенной диссоциации имеют место оптические переходы с отталкивательной кривой или точек на связывающей кривой, далеких от поворотных, на отталкивательную кривую или верхнюю часть связывающей кривой.

Отталкивательные КПЭ. Для обращенной диссоциации по отталкивательной кривой выражение для константы скорости хемилюминесценции в этом случае имеет простой вид:

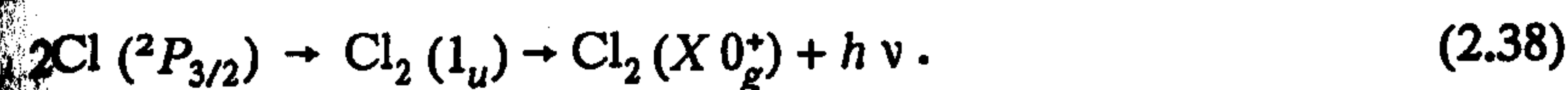
$$k_{13a} = \frac{4\pi g_{AB^*}^e}{g_A^e g_B^e \sigma^0} \int_0^\infty A_{(A \dots B)^*}(R) R^2 \exp \{ -E_{(A \dots B)^*}(R) / T \} dR . \quad (2.36)$$

Здесь  $g_{AB^*}^e$ ,  $g_A^e$ ,  $g_B^e$  – электронные статистические веса излучающего состояния и исходных продуктов;  $\sigma$  – порядок симметрии (см. п. 2.2.2);  $A_{AB}(R)$ ,  $E_{AB}(R)$  – зависимости вероятности оптического перехода (2.27) и энергии  $AB$  относительно уровня  $A + B$  от межъядерного расстояния  $R$ . Таким образом, для расчета  $k_{13a}$  по формуле (2.36) необходимо иметь сведения о зависимостях  $A_{AB^*}(R)$  и  $E_{AB^*}(R)$ . Данные об  $A_{AB^*}(R)$ , если они имеются, относятся, как правило, к франк-кондоновской зоне перехода из низких колебательных уровней основного состояния к зоне, которая может быть достигнута только при больших кинетических энергиях сталкивающихся частиц, т. е. при очень высокой температуре. Для больших межъядерных расстояний можно пользоваться, как правило, только результатами расчетов  $A_{AB^*}(R)$  и  $E_{AB^*}(R)$ , точность которых обычно низка. При низких температурах в процессе столкновения  $A$  и  $B$  могут заселяться точки по отталкивательной кривой  $AB^*$ , соответствующие большим значениям  $R_{AB}$  (см. рис. 2.1, а), при которых  $AB^*$  "еще очень мало похожа на молекулу" и вероятность молекулярного оптического перехода невелика [31]. При низкой ( $\sim 300$  К) температуре и взаимодействии двух атомов вдоль "достаточно крутого" отталкивательного терма обращенная диссоциация очень слаба. Если один из атомов находится в возбужденном состоянии, то, как правило, интенсивность индуцированной столкновениями люминесценции значительно выше (см. рис. 2.1, а, процесс 1):



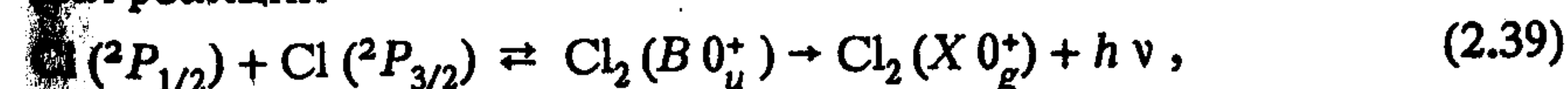
(см., например, данные о столкновении  $O(^1S) + He$ ,  $Ar$  [431]).

Экспериментальные данные об обращенной диссоциации по отталкивательной кривой имеются только для одной реакции, и то недостаточно точные и подробные (см. п. 3.7.2 и [98]):



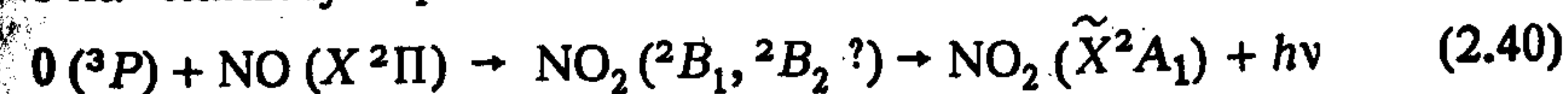
Эта же реакция рассмотрена теоретически в [41]. Данные, полученные в [41, 98], согласуются вполне удовлетворительно:  $k_{38}^{теор} = 8 \cdot 10^{-20}$  ( $T=2300$  К),  $10^{-19}$  ( $T=2800$  К);  $k_{38}^{эксп} = 1,4 \cdot 10^{-19}$  ( $T=2300$  К),  $1,7 \cdot 10^{-19}$  ( $T=2800$  К), погрешность  $\pm 50\%$  [98], все в единицах фотон·см<sup>3</sup>/(част<sup>2</sup>·с). Придавать очень большое значение этому факту вряд ли следует; точность расчетов по причинам, указанным выше, оценить трудно, экспериментальные же данные, полученные в [98], нуждаются в проверке (см. п. 3.7.2).

Связанные КПЭ. Для обращенной диссоциации по связанному состоянию классический подход в общем случае не дает адекватного описания (см. анализ в [76, 92]) хотя бы потому, что при этом вероятность оптических переходов максимальна вблизи поворотных точек (принцип Франка-Кондона). Кроме того, с большой вероятностью при этом могут осуществляться оптические переходы на низкие колебательные уровни нижнего состояния (см. рис. 2.1, а). И наконец, здесь может наблюдаться эффект, описанный в [41, 76]: излучение из квазидискретных состояний в поле эффективной потенциальной энергии. Это обращение преддиссоциации вращением, т. е. подбарьерное просачивание через центробежный потенциальный барьер, являющийся следствием неколлинеарного столкновения атомов и сопровождающийся оптическим переходом колебательных уровней, соответствующих высоким значениям вращательного квантового числа  $AB$ . Как показал расчет, проведенный в [41] для реакции



при низких температурах перечисленные квантовые эффекты должны дать значительный вклад в величину  $k_{38}$ ; при  $T=300$  К  $k_{38}^{класс} = 2 \cdot 10^{-21}$ ,  $k_{38}^{квант} = 7 \cdot 10^{-21}$  [все в фотон·см<sup>3</sup>/(част<sup>2</sup>·с)]. Эти значения, как представляется, занижены (см. ниже).

Как уже отмечалось, пока не обнаружено ни одного случая "чистой", т. е. не осложненной преддиссоциацией, обращенной диссоциации по связывающим ППЭ (КПЭ). Возможный кандидат на "пальму первенства" –





при  $p < 0,1$  Па в том случае, если она протекает по состоянию  $^2B_1$ , коррелирующему с  $O(^3P) + NO(X^2\Pi)$  (см. п. 4.6.2). Не обнаружено в эксперименте и обращение преддиссоциации вращения, обращение колебательной преддиссоциации.

Расчеты для процессов, подобных (2.33)–(2.35), отсутствуют. Приведенные выше значения  $k_{33}$ ,  $k_{-33}$  получены с помощью простых соображений [62], которые могут быть полезны и для других процессов.

1. Константа скорости образования данного электронного состояния равна произведению отношения электронного статистического веса состояния к сумме электронных статистических весов всех состояний, сходящихся к этим атомам, на константу скорости столкновения атомов  $A$  и  $B$ . Последняя равна газокинетической константе скорости,  $\text{см}^3/\text{с}$ :

$$k_{г.к} = \left( \frac{8 \pi R T}{\mu_{AB}} \right)^{1/2} d_{AB}^2 \quad (2.41)$$

Здесь  $R = 8,314 \cdot 10^7$  эрг/(моль·К) – универсальная газовая постоянная;  $\mu_{AB} = m_A m_B / (m_A + m_B)$  – приведенная масса, г/моль;  $d_{AB} = (d_A + d_B)/2$ ,  $d = 4\sigma_{г.к}/\pi$  – диаметры атомов;  $\sigma_{г.к}$  – их газокинетические сечения, см. За величину  $d_{AB}$  можно принять расстояние между поворотными точками на КПЭ  $AB^*$  при энергии, меньшей энергии диссоциации  $AB^*$  примерно на  $kT$ . При  $T=300$  К  $k_{г.к} \approx 3 \cdot 10^{-10}$   $\text{см}^3/\text{с}$ .

В случае ХЕО ( $b^1\Pi$ )  $k_{33}^b = 3 \cdot 10^{-10} g_b^e / (g_a^e + g_b^e + g_c^e) = 3 \cdot 10^{-10} \cdot 2 / (1 + 2 + 2) \approx 10^{-10}$   $\text{см}^3/\text{с}$  (см. рис. 2.2).

2. Оценка константы скорости диссоциации связывающего ровибронного состояния двухатомной молекулы с энергией возбуждения, равной энергии диссоциации, может быть получена классически как обратное время столкновения частиц  $A$  и  $B$

$$k_{-26} = \bar{v}_{AB} / (2d_{AB}), \quad (2.42)$$

где

$$\bar{v}_{AB} = \left( \frac{8 R T}{\pi \mu_{AB}} \right)^{1/2} \quad (2.43)$$

– средняя относительная скорость движения  $A$  и  $B$ .

Пользуясь этими приближениями, а также значением  $k_{28}$ , известным или рассчитанным по силе осциллятора полосы по-

глощения для комбинирующих состояний (если поглощение наблюдается, см. п. 1.2.4), можно оценить значение  $k_{13a}$  обращенной диссоциации по связывающей КПЭ [формула (2.30)]. Для реакции (2.39), например, это дает

$$k_{39} \approx \frac{1}{16} \frac{3 \cdot 10^{-10}}{1,5 \cdot 10^{12}} \cdot 3 \cdot 10^3 = 4 \cdot 10^{-20} \text{ фотон} \cdot \text{см}^3 / (\text{част.} \cdot \text{с}) \quad (2.44)$$

(см. п. 3.6.2), что в 5 раз больше, чем результаты расчета в [41].

Описанный выше подход неоднократно успешно использовался в нашей лаборатории для оценок констант скорости не только процессов фоторекомбинации, но и, в модифицированном виде, для процессов трехчастичной рекомбинации с излучением (см. п. 2.2.3).

Как уже отмечалось, теория обращенной диссоциации многоатомных молекул отсутствует. Для оценки констант скорости этих процессов пока можно применять формулу (2.30), подставляя в нее значения констант скорости процессов (2.26), (2.27), священные из эксперимента или расчета. Подобный подход применен при исследовании фоторекомбинации  $O(^1D) + CO$ , см. п. 4.4.2.

Обращенная колебательная преддиссоциация кинетически отличается от обращенной диссоциации только тем, что значения  $k_{-26}$  (преддиссоциация) и  $k_{26}$  могут быть меньше. В литературе пока не описано ни одного случая наблюдения этого процесса. Обращенная преддиссоциация, обсуждаемая в следующем пункте, – это обращение электронной преддиссоциации (см. п. 1.2.8).

## 2.2.2. Обращенная преддиссоциация [41, 49, 76, 129, 411]

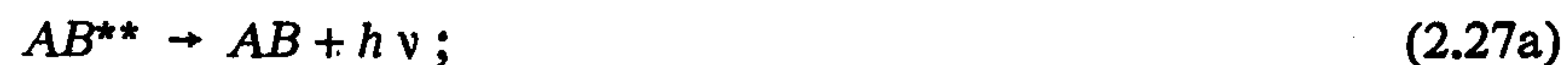
Обращение электронной преддиссоциации, так же как и обращенная диссоциация, может быть описано реакциями (2.13), (2.26)–(2.28), а зависимость интенсивности и константы скорости этого процесса формулами (2.29), (2.30) (см. [41, 411]). Однако описание это не является точным и полностью описывающим формальную кинетику данного процесса, поскольку в нем участвуют два электронных состояния  $AB$  (см. рис. 2.1, б):



Подробнее:







[реакция (2.46) – преддиссоциация или диабатический распад на состояния  $A_i$  и  $B_i$ , отличные от участвующих в реакции (2.136)]. Здесь учитываем обсужденное в предыдущем пункте обстоятельство, что для подавляющего числа процессов время жизни квазимолекулы  $(A \dots B)^*$  много меньше, чем время между ее столкновениями с  $M$  при обычных условиях эксперимента, и распадом  $(A \dots B)^*$  в столкновениях с  $M$  (реакция (2.28) можно пренебречь. Из условий стационарности для  $(A \dots B)^*$  и  $AB^{**}$  не трудно получить

$$J_{136} = k_{27a} [AB^{**}] = \frac{k_{26} k_{45} k_{27a} [A] [B]}{(k_{-26} + k_{45}) (k_{-45} + k_{46} + k_{27a} + k_{28a} [M])}.$$

Используя информацию, приведенную в предыдущем пункте, оценим значения скоростей процессов (2.27a), (2.28), (2.28a), (2.45), (2.46). В известных к настоящему времени процессах инверсной преддиссоциации реакции (2.45) запрещены правилом Вигнера, согласно которому суммарный спиновой момент участвующих в процессе частиц должен оставаться неизменным. Поэтому скорости этих реакций невелики [ $\sim 10^9 \text{ с}^{-1}$  для реакции (2.15)]. Ожидать больших значений  $k_{45}$ ,  $k_{-45}$  для пока еще неисследованных процессов трудно по следующим причинам (см. п. 1.2.8). Если  $A$  и  $B$  – атомы, а типы симметрии  $AB^*$  и  $AB^{**}$  одинаковы, то эти состояния "отталкиваются", и вероятность диабатических переходов (2.45) может быть сильно отлична от единицы (заметим, что пока ни одного процесса обращения диабатического распада не обнаружено). Если типы симметрии состояний разные, но преддиссоциация разрешена за счет электронно-вращательного взаимодействия (для  $\Delta\Lambda = \pm 1$ ) и зависит от скорости сталкивающихся частиц и прицельного параметра, то неадиабатический переход будет наблюдаться также далеко не при каждом прохождении фигуративной точки через область пересечения КПЭ состояний  $AB^*$  и  $AB^{**}$ . Это же относится и к случаю, когда спиновой момент состояний  $AB^*$  и  $AB^{**}$  разный. Если одна из частиц  $A$  или  $B$  – молекула, то вероятность неадиабатических процессов гораздо выше, но частота благоприятно-

го для такого процесса прохождения фигуративной точки будет мала из-за стохастизации колебательного движения (см. пп. 1.2.7–1.2.9). Все эти факторы приводят к тому, что, как правило, вероятности неадиабатических переходов за одно колебание молекулы в реакциях обращенной преддиссоциации – порядка  $10^{-6} - 10^{-3}$ , т. е.  $k_{45}, k_{-45} = 10^7 \div 10^{10} \text{ с}^{-1} \ll k_{26}, k_{-26}$ . Значения  $k_{45}, k_{-45}$  связаны принципом детального равновесия [39, с. 96]:

$$\frac{k_{45}}{k_{-45}} = \frac{g_{AB^{**}}}{g_{AB^*}} \exp \left[ -\frac{E_{(A \dots B)^*} - E_{AB^{**}}}{kT} \right], \quad (2.47)$$

причем из-за отсутствия колебательной релаксации  $E_{(A \dots B)^*} - E_{AB^{**}} \approx 0$ .

Малость значения  $k_{-45}$  приводит к тому, что тушение обращенной преддиссоциации должно быть весьма распространенным явлением. Оно и обнаружено в обоих к настоящему времени подобных процессах (см. пп. 3.12.1 и 4.4.2).

Скорость радиационного распада  $AB^{**}$ , как правило, значительно меньше скорости безызлучательного распада (2.45).

С учетом изложенных фактов выражение для константы скорости обращенной преддиссоциации при  $k_{-45} \gg k_{27a} + k_{46} + k_{28a} [M]$  сведется к

$$k_{136} \approx \frac{k_{26}}{k_{-26}} \frac{g_{AB^{**}}}{g_{AB^*}} \frac{k_{27a}}{k_{27a} + k_{46}}. \quad (2.48)$$

Эта формула отличается от формулы для константы скорости обращенной диссоциации только появлением отношения  $g_{AB^{**}}/g_{AB^*}$ . Только так в процессах обращенной преддиссоциации, при  $k_{-45} \gg k_{27a} + k_{46} + k_{28a} [M]$ , сказываются неадиабатические процессы. Поэтому для оценки  $k_{136}$  можно использовать соображения о значениях  $k_{26}$ ,  $k_{-26}$ ,  $k_{27a}$ , изложенные выше.

Если имеются данные о спектроскопических свойствах двухатомной молекулы  $AB^{**}$ , то для расчета  $k_{136}$  можно использовать представления статистической термодинамики [39, с. 12, 95; 411] или теории резонансного рассеяния [129]. Не вдаваясь в детали, приведем конечный результат без учета реакции (2.46):

$$k_{136} = K_{50} k_{27a}, \quad (2.49)$$

где  $K_{50} = \frac{k_{26}}{k_{-26}} \frac{g_{AB^{**}}}{g_{AB^*}}$  – константа равновесия брутто-процесса





равная

$$K_{50} = \frac{k_{50}}{k_{-50}} = \frac{g_{AB^{**}}^t}{g_A^t g_B^t} \frac{g_{AB^{**}}^e}{g_A^e g_B^e} \sum (2J+1) \exp(-E_{v,J}/kT). \quad (2.51)$$

Здесь

$$g^t = \left( \frac{2 \pi m k T}{h^3} \right)^{3/2} \quad (2.52)$$

– статистическая сумма трансляционного возбуждения;  $g^e$  – электронные статистические суммы;

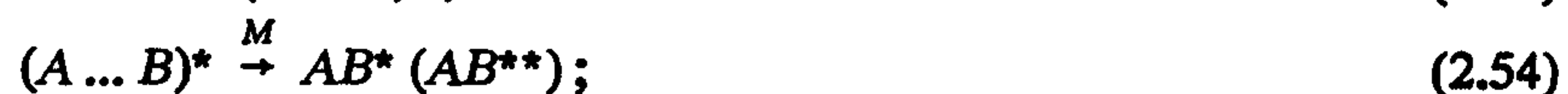
$$(2J+1) \exp[-E_{v,J}/(kT)] \quad (2.53)$$

– вращательная статистическая сумма уровня  $J$  с энергией  $E_{v,J}$  относительно уровня энергии  $A + B$  [28]. Колебательную статистическую сумму можно принять равной 1, т.е. считать, что в реакции (2.45) заселяются вращательные уровни только одного колебательного уровня. При этом, правда, может остаться неопределенность в выборе значений  $v$  и  $J$  для данной энергии  $E_{v,J}$ .

Подобный подход был использован для единственного известного случая обращенной преддиссоциации в двухатомной молекуле [реакция (2.15а) и дал вполне приличное совпадение с экспериментом [49, 304]. Упомянутой выше неопределенности в данном случае нет, поскольку состояния  $NO(C^2\Pi, v>1)$  в реакции (2.15) заселяться не могут.

### 2.2.3. Трехчастичная рекомбинация с излучением

Трехчастичная рекомбинация с излучением в случае, если в процессе реакции образуется комплекс  $(A \dots B)^*$ , а не  $(A \dots M)^*$ ,  $(B \dots M)^*$ , т.е. реакция описывается в рамках формальной кинетики теории переноса энергии (см. [348] и сс.), грубо может быть описана реакциями:



(см. рис. 2.1, в, з), а интенсивность этого процесса



формулой

$$J_{55} = \frac{k_{26} k_{54} k_{276} [A] [B] [M]}{k_{-26} \{k_{276} + k_{46a} + k_{286} [M]\}}. \quad (2.56)$$

(принято, что  $k_{286} [M] \ll k_{-26}$ , см. п. 2.2.1). Выражение (2.56) при малых концентрациях  $M$ , при которых  $k_{276} + k_{46a} \gg k_{286} [M]$ , трансформируется в

$$\begin{aligned} J_{55} &= \frac{k_{26}}{k_{-26}} \frac{k_{276}}{k_{276} + k_{46a}} k_{54} [A] [B] [M] = \\ &= k_{58} \frac{k_{276}}{k_{276} + k_{46a}} [A] [B] [M], \end{aligned} \quad (2.57)$$

где  $k_{58}$  – константа скорости реакции образования состояния  $AB^* (AB^{**})$ , из которого осуществляется радиационный переход



Хемилюминесценция в этом случае подчиняется тримолекулярной кинетике.

При повышении  $[M]$  значение  $k_{286} [M]$  может стать сравнимым с  $k_{276} + k_{46a}$  и при  $k_{276} + k_{46a} \ll k_{286} [M]$

$$J_{55} = k_{55} [A] [B] = \frac{k_{26}}{k_{-26}} \frac{k_{54}}{k_{286}} [A] [B]. \quad (2.59)$$

Хемилюминесценция подчиняется бимолекулярной кинетике, но значение  $k_{55}$  может зависеть от выбора  $M$ :

$$k_{55} = f(M), \quad (2.60)$$

поскольку от выбора  $M$  может зависеть отношение  $k_{54} / k_{286}$ .

Все эти рассуждения – достаточно грубое приближение, описывающее в какой-то мере зависимость интегральной константы скорости реакции (2.55) от концентрации  $M$ . Формулу (2.57) можно даже применять для оценки констант скорости трехчас-



тичной рекомбинации с излучением атомов в присутствии инертных газов, принимая величину  $k_{54}$  равной  $k_{г.к.}$  и рассчитывая  $k_{26} / k_{-26}$  с помощью подхода, изложенного в п. 2.2.2.

Ясно, что эти рассуждения ни в коей мере не годятся для описания констант скорости хемилюминесценции с отдельных колебательных уровней  $AB^*$ ,  $AB^{**}$  ( $k_{55}^v$ ) и, следовательно, спектрального распределения константы скорости хемилюминесценции  $k_{95}(\lambda)$ . Как показывает эксперимент (см. п. 3.3.2), интегрально кинетика хемилюминесценции может быть тримолекулярной [верна формула (2.57)], а кинетика хемилюминесценции с отдельных колебательных уровней может при этом быть бимолекулярной, тримолекулярной, промежуточной между би- и тримолекулярной и даже зависеть от  $[M]^a$ , где  $a > 1$ .

Все это является следствием того, что вслед за образованием комплекса  $(A \dots B)^*$  в присутствии  $M$  происходит целый набор спонтанных и индуцированных столкновениями с  $M$  процессов, протекающих, как правило, с участием целого ряда электронных состояний  $AB$  (см. § 1.1), – диссоциация, излучение, спонтанная внутренняя конверсия в другие электронные состояния, в том числе преддиссоциация и диабатические процессы, электронная дезактивация, индуцированная столкновениями внутренняя конверсия в другие электронные состояния, протекающая с большой или малой потерей энергии, в том числе индуцированные столкновения преддиссоциации, колебательная и вращательная релаксация в пределах одного электронного состояния.

Закономерности спонтанных процессов рассмотрены в гл. 1. Здесь же мы остановимся на некоторых общих закономерностях процессов, индуцированных столкновениями.

**Вращательная релаксация** [36, 39, с. 157]. Вращательная релаксация, так же как и релаксация кинетической энергии, – процессы, как правило, значительно более быстрые, чем остальные индуцированные столкновениями процессы. Константа скорости вращательной релаксации

$$AB_{J,K} \xrightarrow{M} AB_{J-\Delta J, K-\Delta K} \quad (2.61)$$

превышает обычно  $10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с. Исключение составляют молекулы  $H_2$  и  $D_2$ , имеющие большие вращательные кванты [37].

Можно считать поэтому, что вращательное возбуждение всех состояний  $AB$ , участвующих в реакции трехчастичной рекомбинации с излучением, термодинамически равновесно и соответ-

ствует температуре среды. Исключение может составлять только состояние  $(A \dots B)^*$ , имеющие очень малое время жизни. Единственно возможный способ изменения вращательного возбуждения состояний, участвующих в процессах, описывающих трехчастичную рекомбинацию с излучением, – изменение изотопного состава  $A$  или  $B$  или температуры среды. Однозначные выводы о влиянии вращательного возбуждения на скорость процессов эти эксперименты, к сожалению, сделать не позволяют, поскольку скорость этих процессов зависит экспоненциально от взаимного расположения взаимодействующих уровней (а следовательно, зависит от изотопного состава  $A$  и  $B$ ) и температуры среды.

**Колебательная релаксация в пределах одного электронного состояния** [4, 37, 39, с. 165; 170а, 386]. Колебательная релаксация в том случае, если после столкновения молекула  $AB$  остается в том же электронном состоянии

$$AB_v^* \xrightarrow{M} AB_{v-\Delta v}^* \quad (2.62)$$

обычно очень медленный процесс ( $k_{62} \ll 10^{-13}$  см<sup>3</sup>/с). Исключение составляют процессы колебательной релаксации самых верхних колебательных уровней, близких к порогу диссоциации, разница в энергии которых меньше, чем  $kT$  ( $\sim 200$  см<sup>-1</sup>) (здесь  $k_{62}$  может быть близка к газокинетической константе скорости), колебательная релаксация гидридов, процессы колебательно-колебательного ( $V-V$ )-переноса энергии в случае точного резонанса и колебательная релаксация в случае, когда время колебания близко к времени столкновения [386].

Наиболее легко поддающимся теоретическому рассмотрению процессом колебательной релаксации для случаев, когда при столкновении уносится энергия  $\Delta E \gg kT$ , является колебательно-поступательный обмен энергии ( $V-T$ -процесс). Этот процесс часто можно удовлетворительно описать с помощью модели Ландау–Теллера [37; 39, с. 168], согласно которой средняя вероятность релаксации на одно столкновение

$$\langle p_{v+1,v} \rangle = (v+1) C(T, v) \exp \left[ -3 \left( \frac{v l_0 \sqrt{\mu}}{\sqrt{2kT}} \right)^{2/3} \right], \quad (2.63)$$

где  $C(T, v)$  – некоторая функция температуры, слабо меняющаяся по сравнению с экспоненциальным множителем;  $v$  – частота колебаний, с<sup>-1</sup>;  $l_0$  – характеристический радиус действия



потенциала взаимодействия сталкивающихся частиц, см;  $\mu$  – приведенная масса. Условием применимости этой модели является малость величины  $\exp[-2\mu v l_0 / V]$ , где  $V$  – скорость сближения сталкивающихся частиц, см/с. Из (2.63) следует правильный качественный вывод, что вероятность  $V$ - $T$ -релаксации и константа ее скорости повышаются с увеличением номера колебательного уровня  $v$ , температуры и уменьшением  $\mu$  и частоты колебаний  $v$ .

Поскольку константы скорости колебательной релаксации для всего диапазона изменения  $v = 0 - v_{\max}$ , как правило, неизвестны, полезно для оценки их значений применять различные эмпирические зависимости, базирующиеся на модели Ландау-Теллера, например [170a]:

$$\langle P_{v+1, v} \rangle = \begin{cases} a \{ kT / \Delta E + \exp[-b\Delta E / (kT)] \}; \\ a + \exp[-b\Delta E / (kT)]; \\ akT / \Delta E; \\ \exp(-b\Delta E / T). \end{cases} \quad (2.64)$$

Параметры  $a$  и  $b$  можно подобрать, приняв, что для  $v = v_{\max}$   $\langle P_{v+1, v} \rangle = 1$ , а  $\langle P_{1,0} \rangle$  рассчитать по модели Ландау-Теллера.

При выполнении условия  $\Delta E \gg kT$  и в случае реализации других адиабатических каналов диссипации колебательной энергии возбуждения на вращательную и колебательную энергию сталкивающихся партнеров ( $V$ - $R$ -,  $V$ - $R$ ,  $T$ -,  $V$ - $V$ -процессы) вероятность колебательной релаксации повышается, однако константы скорости этих процессов, как правило, ниже констант скорости процессов релаксации, связанных с неадиабатическими процессами.

Интересен механизм колебательной релаксации в случае, если энергия колебательного возбуждения  $\Delta E$ , переходящая при столкновении в кинетическую энергию, близка к  $kT$ . Этот механизм реализуется при колебательной релаксации молекулы  $I_2(B0_u^+)$ . В этом случае наибольшая вероятность релаксации наблюдается, когда время столкновения  $t_{ст}$  равно периоду колебания  $T_{кол}$ . Константа  $k_{62}$  при этом может быть равна  $k_{гк}$  (см. формулу (2.41) и п. 3.5.1, а также [386]).

В целом прослеживается следующая закономерность: скорость  $V$ - $T$ -процессов возрастает при повышении  $\mu$ , если уносимая при столкновении энергия  $\Delta E \ll kT$ ; падает, если  $\Delta E \gg kT$ ;

если  $\Delta E \approx kT$ , то она максимальна, когда при данном  $\mu$   $t_{ст} = T_{кол}$  [376].

Индукцированные столкновениями неадиабатические процессы [362, 368, 386, 405]. Столкновение возбужденной молекулы  $AB(v, J)$  с частицей  $M$  приводит к деформации их электронных оболочек, понижению симметрии волновых функций и ослаблению запретов с переходов между состояниями молекулы, запрещенных в отсутствие возмущения. Кроме того, сама по себе деформация электронных оболочек приводит к появлению электрических и магнитных полей и, следовательно, к ненулевой вероятности индуцированных электрическим или магнитным полем неадиабатических переходов (см. п. 1.2.8). Эти эффекты в случае двухатомных молекул исследованы на примере индуцированного столкновениями взаимодействия состояний  $I_2 - (B0_u^+)$  и  $I_u(^1\Pi)$ ,  $Al_u, a'^0_g$  [368, 387, 405] (см. п. 3.5.2). Вероятность перехода пропорциональна квадрату матричного элемента возмущения [см. формулы (1.32), (1.85)]. На примере молекулы  $I_2(B0_u^+)$  показано, что типичное столкновение  $I_2(B0_u^+)$  с частицей приводит к наведению электрического дипольного момента в 1 Дб или магнитного дипольного момента в 1 бор на расстоянии 0,4 нм, что дает электрическое поле напряженностью  $\sim 5 \cdot 10^6$  В/см и магнитное 0,06 Тл. Скорость преддиссоциации, вызываемой таким электрическим полем, примерно в  $10^5$  раз выше, чем таким магнитным (см. п. 1.2.8 и сс.). Вид оператора возмущения определяет правило отбора. Если переход вызван наведенным электрическим полем (ван-дер-ваальсово взаимодействие), оператор возмущения имеет такой же тип симметрии, что и дипольный момент  $\vec{M}$  [387]. Соответственно в рамках этой модели правила отбора для индуцированных столкновениями переходов такие же, как и для оптических (см. правила отбора для штарковского взаимодействия, табл. 1.1), в частности, строгое правило отбора для спонтанных неадиабатических переходов

$$g \leftrightarrow u \quad (2.65)$$

изменяется на противоположное. Если замешивание состояний, которые могут взаимодействовать друг с другом посредством штарковского взаимодействия, невелико, могут замешиваться состояния, между которыми разрешена спонтанная преддиссоциация. Константы скорости столкновительной преддиссоциации в таких случаях при прочих равных условиях, по-видимому,



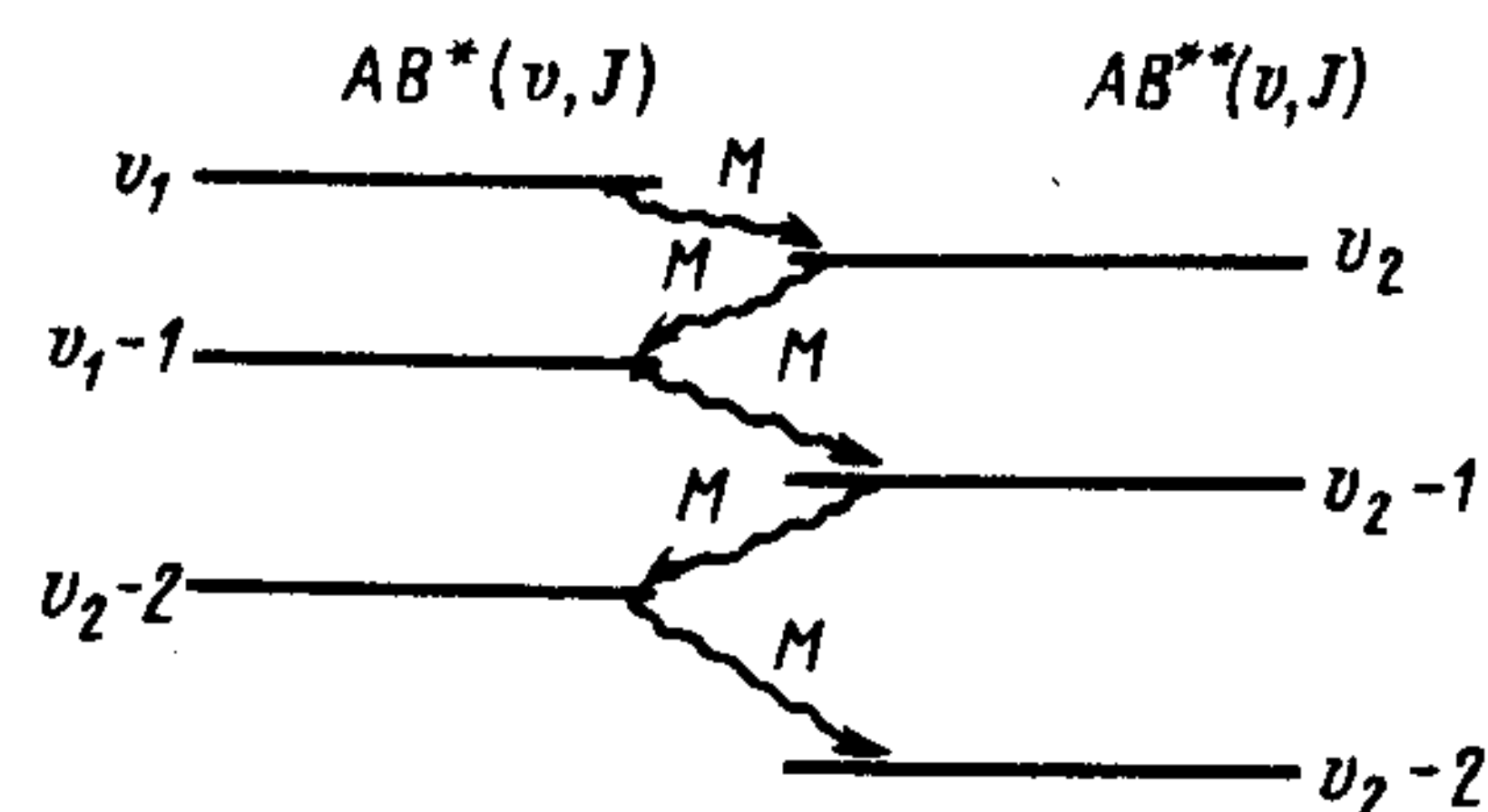
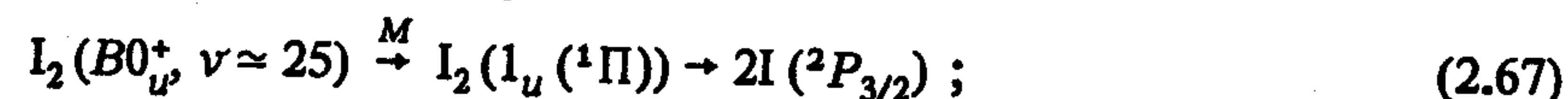
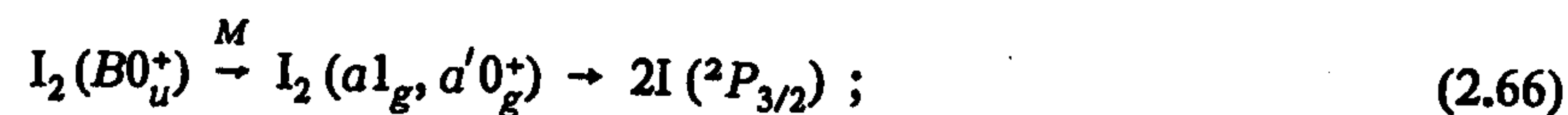


Рис. 2.3. Колебательная релаксация по комплексу состояний молекулы AB

меньше. Эмпирически установленные закономерности хорошо подтверждаются в эксперименте.

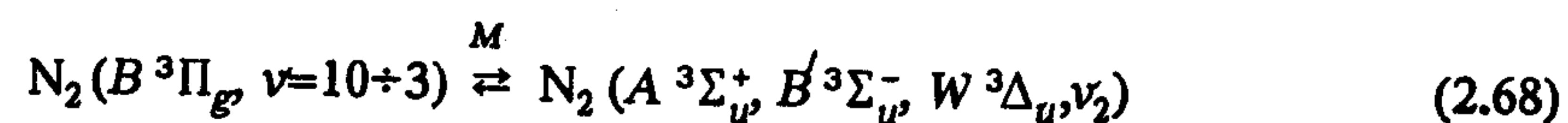
Если одно из комбинирующих состояний молекулы – отталкивательное, столкновение приводит к преддиссоциации. При взаимодействии двух связанных состояний это – индуцированная столкновениями внутренняя или (если состояния имеют разную мультиплетность) интеркомбинационная конверсия. Комбинирующие уровни двух электронных состояний  $AB^*$  ( $v, J$ ) и  $AB^{**}$  ( $v, J$ ) могут иметь практически одинаковую энергию, а частица  $M$  может не понижать энергию возбуждения  $AB^*$ . В этом случае возможен обратный, тоже индуцированный столкновениями переход [реакции (1.26), см. § 1.1]. Если частица уносит часть колебательно-вращательной энергии возбуждения, то обратный переход в состояние  $AB^*$  может осуществляться на уровне с более низкой, чем у  $AB^*$  ( $v, J$ ), энергией. Это фактически – колебательная релаксация по комплексу электронных состояний (рис. 2.3).

Константы скорости индуцированных столкновениями неадиабатических переходов могут быть очень большими. Для реакций



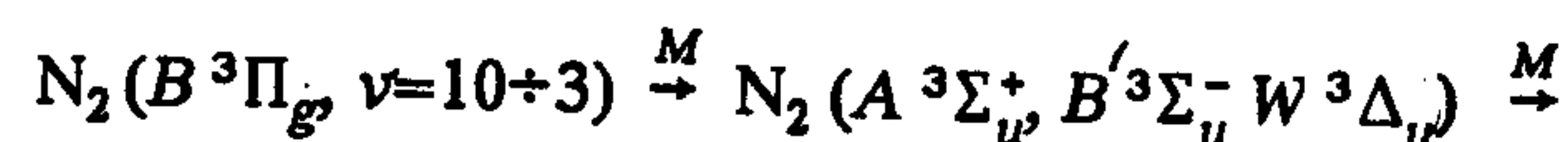
$k_{66} = 4 \cdot 10^{-10}$  ( $M=I_2$ ),  $9 \cdot 10^{-10}$  ( $M=He, B, v=50$ ), все в  $см^3/с$ ;  $k_{67} < k_{66}$  (см. [405] и сс.).

Для реакций

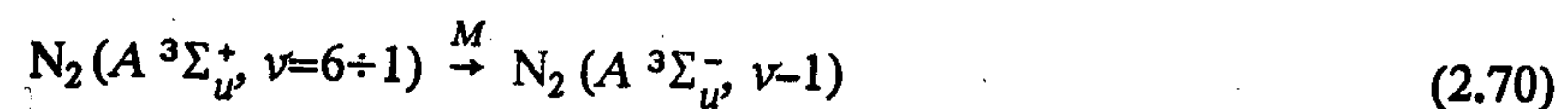


(см. п. 3.3.2);  $k_{68} = 10^{-12} \div 10^{-11}$   $см^3/с$  для  $M=Ne, Ar, N_2$  [362].

Для реакций



$k_{69} = 10^{-13} \div 10^{-12}$   $см^3/с$ ,  $M=N_2, Ar$  [361, 382]. Значение  $k_{68}$  часто значительно выше, чем для константы скорости колебательной релаксации по одному электронному состоянию. Например, для реакции

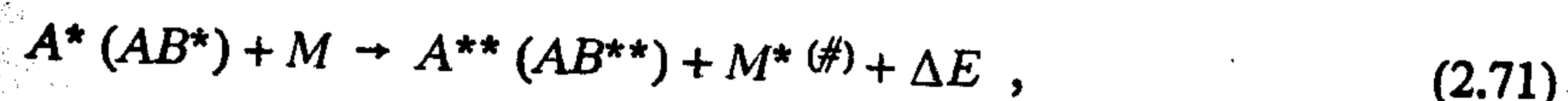


[процесс (2.69) невозможен, см. п. 3.3.2 и рис. 3.4], и  $k_{70} = 2,4 \cdot 10^{-16}$  ( $v=1$ )  $\div 5,1 \cdot 10^{-13}$  ( $v=6$ ),  $M=N_2$  [172];  $6,3 \cdot 10^{-16}$  ( $v=1$ )  $\div 1,2 \cdot 10^{-15}$  ( $v=6$ ),  $M=He$  [357] (все в  $см^3/с$ ).

**Электронная дезактивация** [21, 50, 62, 64, 160, 350]. Это индуцированный столкновениями переход в другое электронное состояние, не сопровождающийся излучением, идущий с большой потерей энергии (часто большей, чем 1 эВ) и исключаящий обратный переход [реакция (1.2a)]. Механизмы подобных процессов исследованы еще недостаточно полно. Можно, однако, утверждать, что если потеря энергии возбужденной частицей велика, то константа скорости дезактивации может быть значительна только в двух случаях:

1. При столкновении этой частицы, например возбужденного атома  $A^*$  или молекулы  $AB^*$ , с  $M$  образуется возбужденный комплекс  $(A \dots M)^*$ ,  $(AB \dots M)^*$  с энергией, не меньшей, чем энергия его диссоциации, который затем или диссоциирует, или преддиссоциирует на частицы  $A^{**}$ ,  $AB^{**}$  с меньшей энергией возбуждения и  $M(M^{\#}, M^*)$ . Если скорость преддиссоциации  $(A \dots M)^*$ ,  $(AB \dots M)^*$  сравнима со скоростью его диссоциации, то вероятность дезактивации  $A^*$ ,  $AB^*$  при столкновении с  $M$  велика.

2. Осуществляется почти резонансная передача энергии возбуждения  $A^*$ ,  $AB^*$  дезактиватору  $M$ :



кинетическая энергия разлетающихся партнеров  $\Delta E = E_{A^*(AB^*)} - (E_{A^{**}(AB^{**})} + E_{M^*(\#)})$  невелика, сравнима с  $kT$ .

Оба типа этих процессов относительно неплохо изучены. Первый из них, названный в свое время комплексо-преддиссоциационным механизмом преддиссоциации [312] (термин не прижился), можно проиллюстрировать на примере дезактивации  $O(^1D)$

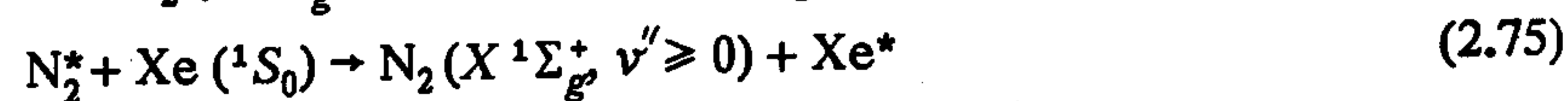
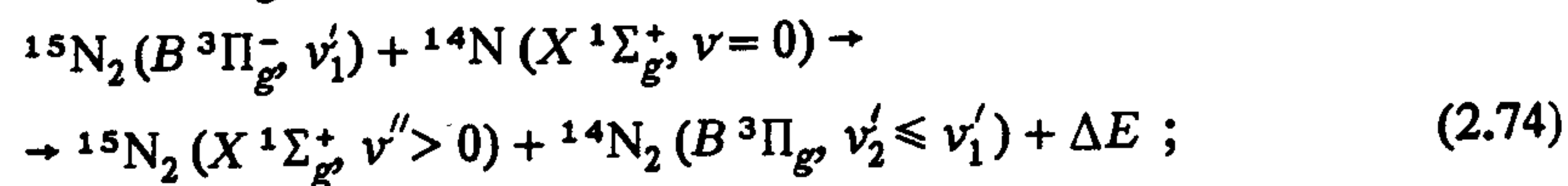
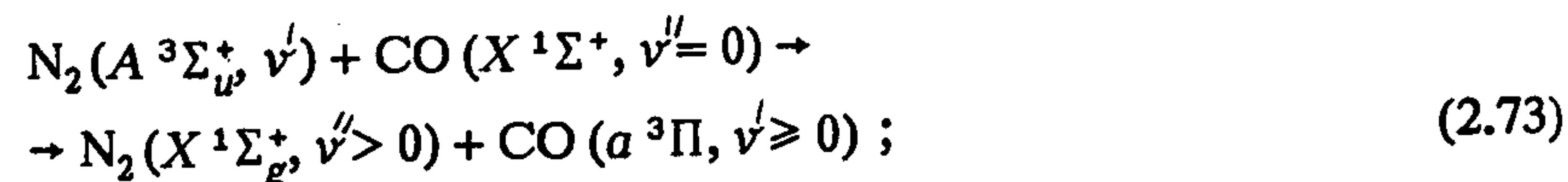


атомами Хе [см. реакции (2.33), (2.34) и рис. 2.2]. Константа скорости дезактивации



$$k_{72} = 7 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}, \Delta E = 1,97 \text{ эВ} [62].$$

Примерами процессов дезактивации второго типа являются реакции [21, 160, 350]



(здесь  $\text{N}_2^*$ , по-видимому,  $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+, B^3\Pi_g^-, B'^3\Sigma_u^-, W^3\Delta_u)$ , и, возможно,  $X^1\Sigma_g^+, v$ ) с энергией возбуждения, не меньшей, чем 8,36 эВ,  $\text{He}^* - \text{He}(^3P_{0,1,2}, ^1P - [1/2, 1/2]_{0,1}, [3/2, 1/2]_2 \text{ и } [3/2, 1/2]_1$  в терминах  $J-J$ -связи [21]).

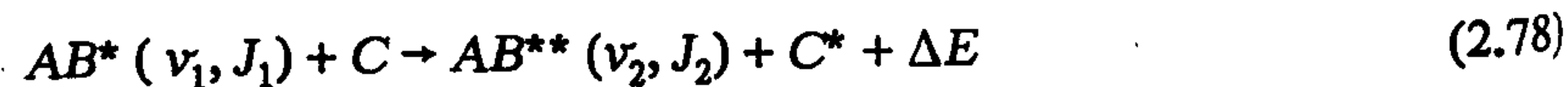
Как показал расчет, произведенный в [160], константу скорости реакции (2.73) можно, например, относительно хорошо рассчитать по формуле

$$k_{73} = q_{\text{N}_2}(v'v'') q_{\text{CO}}(v'v'') f(\Delta E, T \dots), \quad (2.76)$$

где  $q_{\text{N}_2}, q_{\text{CO}}$  – ФФК для состояний  $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+, v'; X, v'')$  и  $\text{CO}(X^1\Sigma_g^+, v''=0; a^3\Pi, v' > 0)$ ,  $f(\Delta E, T \dots)$  – функция от разности энергий  $E$ , температуры и ряда факторов, которую в некотором приближении можно представить как

$$f(\Delta E, T \dots) \approx \exp[-|\Delta E|/(kT)] \quad (2.77)$$

При некоторых комбинациях  $v', v''$  донора и акцептора энергии, при которых малы  $\Delta E$  и велики ФФК, константа скорости может достигать значения порядка  $10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$  [350]. Первоначально возбужденная молекула может не терять полностью энергию, а остаться с несколькими колебательно-вращательными квантами энергии основного или других электронных состояний. Это обстоятельство должно обеспечивать также большие константы скорости процессов, подобным недавно обнаруженному процессу (2.75):



[энергия возбуждения  $\text{AB}^{**}(v_2, J_2)$  меньше, чем  $\text{AB}^*(v_1, J_1)$ ,  $\Delta E$  сравнима с  $kT$ ]. Для его протекания необходимо только, чтобы выполнялось неравенство  $\Delta E > 0$ , т. е. чтобы процесс (2.78) был энергетически возможен. Резонанс в (2.78) в этом случае осуществляется автоматически [21].

## Глава 3. ФОТОПРОЦЕССЫ В ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛАХ

### 3.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Порядок изложения данных о фотопроцессах в молекулах (двух- и многоатомных) следующий. Вначале дается краткий общий обзор сведений о молекуле, обсуждается достоверность спектров поглощения и расчетов ППЭ (КПЭ) возбужденных состояний. Затем рассматриваются первичные процессы фотолиза молекулы в отдельных полосах поглощения, начиная с меньших энергий фотонов и кончая, как правило, потенциалом ионизации. Все данные о пороговых энергиях процессов фотораспада молекул получены на основании сведений, представленных в [75, 79, 80]. Они относятся к переходам из нулевых колебательно-вращательных уровней основных электронных состояний молекул. В заключение рассматриваются процессы рекомбинации фрагментов молекулы, приводящих к заселению тех же, что и в первичных процессах фотолиза, состояний. К обсуждению привлекается информация расчетная, спектроскопическая, фотохимическая и хемилюминесцентная. По мере возможности дается краткий совместный анализ всех этих данных.

Приводится оценка достоверности, точности и диапазона применимости представленной количественной информации. Оценка достоверности и точности в случае, если имелась такая возможность, производилась путем сопоставления данных, полученных различными методами и разными авторами. Кроме того, для решения этой задачи проводился анализ методики, с помощью которой эти данные были получены. Диапазон применимости данных (давление, температура, спектральное разрешение) определялся следующим образом. По давлению – исходя из данных о времени жизни состояний молекул, в случае, если эта информация имеется или ее можно получить каким-либо способом, и в предположении, что каждое соударение молекулы с частицей – третьим телом приводит к ее дезактивации или колебательной релаксации. По температуре – исходя



из имеющихся данных о механизме фотопроцесса (для гетерогенной преддиссоциации или ее обращения, см. пп. 1.2.8, 2.2.2) и данных о колебательном кванте молекулы в основном состоянии (для процессов фотолиза). По спектральному решению – исходя из характера спектра, т. е. из ширины спектральных линий. В случае, если такой анализ провести не представлялось возможным, диапазон применимости данных приводился таким, каким он указан в оригинальной работе.

Полученная таким образом информация приведена в табл. П.1 и П.2 приложения или в соответствующих пунктах.

Очень полезную и максимально полную на момент выхода изданий в свет информацию о спектроскопических константах, временах жизни уровней, ФФК, КПЭ двухатомных молекул можно найти в [15; 79]; обзор спектроскопии двух- и многоатомных молекул имеется в [77]. Ссылки на эти издания при рассмотрении фотопроцессов в отдельных молекулах в названии пунктов не приводятся.

Таблица 3.1. Свойства некоторых состояний  $H_2$

Состояние ...	$X^1\Sigma_g^+$	$B\ 2p\pi\ ^1\Pi_u$	$C\ 2p\pi\ ^1\Pi_u$
$T_e$ , эВ	0	11,369	12,410
$\omega_e$ , $cm^{-1}$	4401,21	1358,09	2443,77
$\omega_e x_e$ , $cm^{-1}$	121,34	20,888	65,524
$B_e$ , $cm^{-1}$	60,853	20,015	31,363
$D_0$ , эВ	4,478	3,221	2,112
$R_e$ , нм	0,07414	0,12928	0,10328
$\tau_{ж}$ , с		$(0,8-1,0) \cdot 10^{-9}$ $v < 11$	См. § 3.2
$\tau_{рад}$ , с		$(0,8-1,0) \cdot 10^{-9}$ $v < 11$	$0,6 \cdot 10^{-9}$ $v = 0 + 3$
Наблюдаемые переходы <sup>a</sup>		$B \leftarrow X$ , полосы Лаймана, $\lambda = 109,2+95,4$ нм $B \rightarrow X$	$C \leftarrow X$ , полосы Вернера, $\lambda = 100,9+91,4$ нм $C \rightarrow X$

Примечание. Если ссылка не указана, то данные взяты из [79]. В фигурных скобках в оригинальной работе, но, как правило, не более трех цифр после запятой;  $\omega_e x_e$  – постоянная ангармонизма;  $B_e$  – вращательная постоянная;  $D_0$  – энергия диссоциации с уровня  $v=0, J=0$  (для всех состояний, кроме основных, рассчитана в данной работе, в противном случае приведена ссылка); <sup>a</sup> однофотонные переходы.

### 3.2. ВОДОРОД, $H_2$ [108, 194, 213, 314]

Водород – простейшая из молекул, и свойства ее возбужденных состояний могут быть рассчитаны относительно легко. Это обстоятельство, а также важность  $H_2$  для астрофизики обусловили появление значительного числа работ по спектроскопии и фотохимии  $H_2$ .

Поглощение  $H_2$  становится заметным при  $\lambda < 110$  нм (см. табл. 3.1, рис. 3.1, 3.2). Здесь же становится обнаружимой и люминесценция  $H_2$  в ВУФ-области спектра. Мы располагаем скудной количественной информацией о спектрах поглощения  $H_2$ , к тому же использование ее в практических целях затруднено из-за богатой колебательно-вращательной структуры и малой ширины вращательных линий. Линии поглощения  $H_2$ , даже преддиссоциированные, узки [195] ( $\Delta v_{1/2} < 5\ cm^{-1}$ ),  $\Delta \lambda_{1/2} < 5 \cdot 10^{-3}$  нм при  $\lambda \approx 100$  нм,  $\tau_{ж} > 10^{-12}$  с [48, с 41]; нельзя отрицать, что при достаточно больших давлениях ширина некоторых узких уровней

$E, F^1\Sigma_g^+$	$B'\ 3p\sigma\ ^1\Sigma_u^+$	$D\ 3p\pi\ ^1\Pi_u$	$B''\ 4p\sigma\ ^1\Sigma_u^+$
12,511 (F) 12,410 (E) {1199} (F) 2588,9 (E)	13,842  2039,52	14,120  2359,91	14,628  2197,50
130,5 E {32,68}	83,406 26,705	68,82 30,296	68,136 26,68
2,10 (F) 2,112 (E)	0,705	2,299	1,800
0,1012 (E)	0,1119	0,11051	0,1120
—	См. § 3.2	См. § 3.2	См. § 3.2
—	—	—	—
$E \rightarrow B$ , $\lambda = 1116$ нм, $F \rightarrow B$	$B' \leftarrow X$ , $\lambda = 90,5+84,5$ нм, $B' \rightarrow E, F$ , $\lambda_{00} = 884$ нм	$D \leftarrow X$ , $\lambda = 88,6+81,4$ нм, $D \rightarrow X$ $D \rightarrow E$	$B'' \leftarrow X$ , $\lambda = 85,6+78,6$ нм

в скобках приведены не вполне достоверные данные. Точность приведенных данных – 1%;  $T_e$  – энергия 0–0-перехода без учета  $(1/2)\ \omega'_e$ ,  $(1/2)\ \omega''_e$ ;  $\omega_e$  – частота колебания диссоциации с уровня  $v=0, J=0$  (для всех состояний, кроме основных, рассчитана в данной работе).



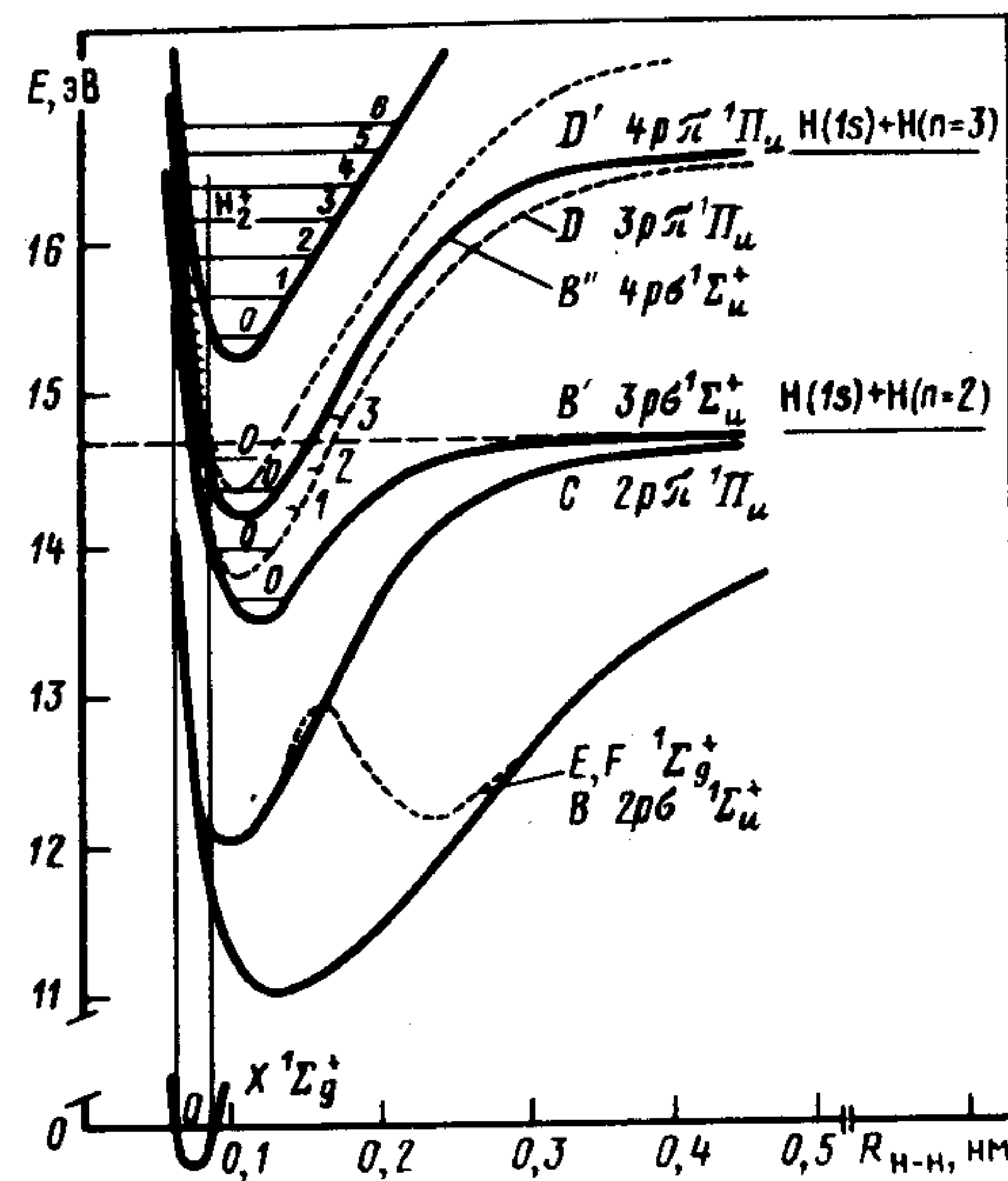
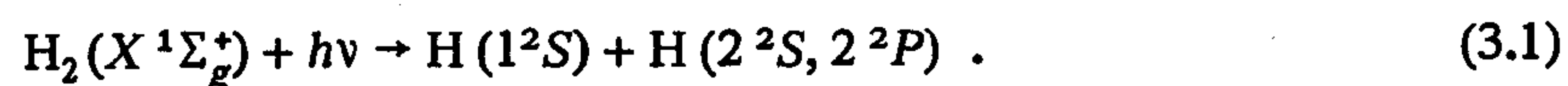


Рис. 3.1. Кривые потенциальной энергии  $H_2$  [108]

увеличивается из-за снятия запрета с преддиссоциации. Это относится прежде всего к уровням симметрии  $1\Pi_u^-$   $\Lambda$ -дублета в состояниях  $1\Pi_u$  (см. ниже). Представления о сечении поглощения  $H_2$  дают данные, приведенные на рис. 3.2. При спектральном разрешении  $\Delta\lambda = 0,1$  нм ( $100\text{ см}^{-1}$  при  $\lambda = 100$  нм) сечения поглощения многих линий наверняка занижены из-за насыщения поглощения.

При энергии фотона, меньшей  $I_p$  (15,43 эВ,  $\lambda = 80,37$  нм [80]), возможен лишь один канал фотораспада  $H_2$ :



При комнатной температуре из-за заселения уровней  $J'' > 0$  порог фотодиссоциации сдвигается в более длинноволновую область спектра вплоть до  $\lambda = 85,7$  нм ( $\Delta E < 0,2$  эВ). Практически от порога фотодиссоциации наблюдается конкуренция почти всех возможных каналов распада возбужденных состояний  $H_2$ -люминесценции, диссоциации, преддиссоциации, а с  $\lambda = 80,38$  нм – ионизации и автоионизации.

**Фотолюминесценция.** Спектральная область люминесценции определяется строгими правилами отбора для оптических переходов ( $\Delta S = 0$ ,  $\Delta\Lambda = 0, +1, + \leftrightarrow -, g \leftrightarrow u, \Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+$ ). Поэтому до  $\lambda \leq$

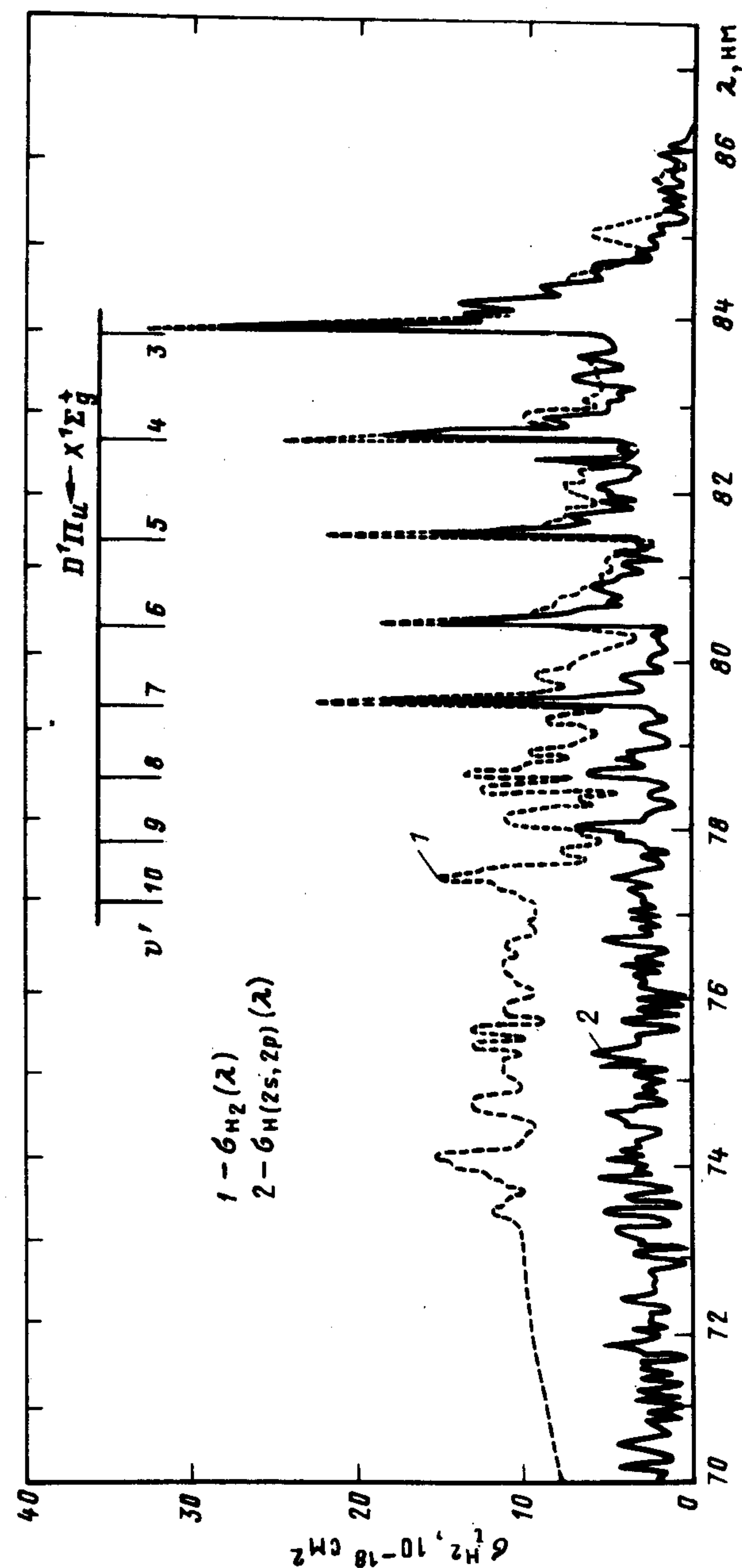


Рис. 3.2. Спектральные зависимости сечений поглощения и образования атомарного водорода  $H$  ( $n = 2$ ) при фотолитографии  $H_2$ . Спектральное разрешение  $\Delta\lambda = 0,1$  нм ( $T = 293\text{ K}$ ) {  $p_{H_2} < 5\text{ гПа}$  } [314]. (Здесь и далее в фигурных скобках приводятся не вполне достоверные данные)

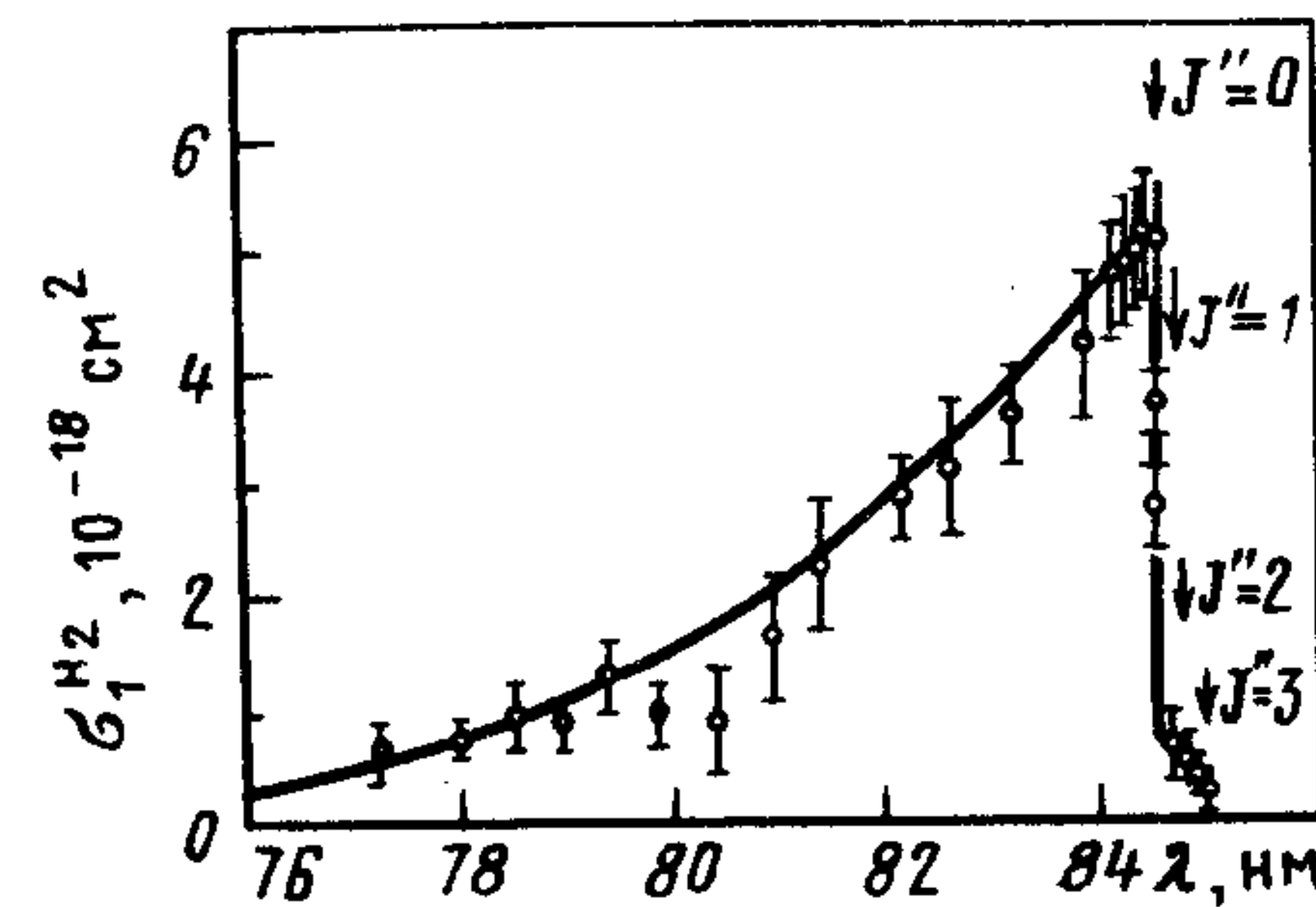


$\leq 80,27$  эВ [порог образования  $H(n=3)$ ] фотолюминесценция  $H_2$  в видимой и УФ-областях спектра определяется переходами из состояний  $^1\Pi_u$ ,  $^1\Sigma_u^+$ , заселяемых в поглощениях из  $X^1\Sigma_g^+$ , в состояния  $E$ ,  $F^1\Sigma_g^+$ , а в ВУФ-области спектра в  $X^1\Sigma_g^+$  (см. рис. 3.1). Интенсивность фотолюминесценции определяется отношением сечений перехода в отталкивательные и связанные состояния и конкуренцией оптических и безызлучательных переходов в последних. Используя правила отбора для оптических (указаны выше) и безызлучательных переходов ( $\Delta S = 0$ ,  $\Delta \Lambda = 0, +1$ ,  $+ \leftrightarrow -$ ,  $g \leftrightarrow u$ ), нетрудно получить (см. ниже), что в излучении могут быть активны главным образом только компоненты  $\Lambda$ -дублетов  $^1\Pi_u^-$  состояний  $^1\Pi_u$ , поскольку все остальные уровни должны быстро преддиссоциировать. Это и наблюдается в эксперименте (см. [213] и сс.). Выше  $I_p$  сечение возбуждения фотолюминесценции, измеренное с разрешением  $\Delta\lambda = 0,1$  нм, падает, однако не становится пренебрежимо малым [108]. Количественные данные о спектрах фотолюминесценции и квантовых выходах люминесценции в каких-либо переходах нам не известны. Для спектральной области  $\lambda < 84,47$  нм можно только оценить суммарный, в смысле переходов во все нижние состояния, квантовый выход люминесценции  $H_2$  по данным об относительных вероятностях преддиссоциации и автоионизации отдельных колебательно-вращательных уровнях состояний  $^1\Pi_u$ ,  $^1\Sigma_u^+$  [213] (см. также [108]) и данным, представленным на рис. 3.2.

**Фотораспад.** Полные и парциальные сечения фотодиссоциации  $H_2$  по каналу (3.1) в спектральной области  $\lambda > 76$  нм измерены и рассчитаны (см. рис. 3.3, [194] и сс.). Измерены и рассчитаны также вероятности преддиссоциации некоторых уровней состояний, заселенных из  $X^1\Sigma_g^+$  при  $\lambda > 75$  нм (см. [213] и сс.). Данные, приведенные на рис. 3.2, 3.3 и в [213], сложно использовать в практической деятельности, поскольку они зависят прежде всего от спектральной ширины источника света. Можно утверждать, что при малых давлениях преддиссоциированы более всего уровни  $^1\Pi_u^+$  состояний  $^1\Pi_u$  за счет замешивания с компонентом  $^1\Pi_u^+$  отталкивательной части состояния  $C2r1^1\Pi_u$  (кинетическая преддиссоциация, см. п. 1.2.8) и состояниями  $B2r0^1\Sigma_u^+$ ,  $B3r0^1\Sigma_u^+$ . Уровни  $^1\Pi_u^-$  преддиссоциированы, как правило, гораздо слабее, поскольку они могут взаимодействовать только с компонентом  $^1\Pi_u^-$  состояния  $C2r1^1\Pi_u$ . Скорость преддиссоциации возрастает с увеличением  $\nu$  (см. п. 1.2.8).

Рис. 3.3. Спектральные зависимости сечения фотодиссоциации  $H_2$  на  $H(n=1) + H(n=2)$ :

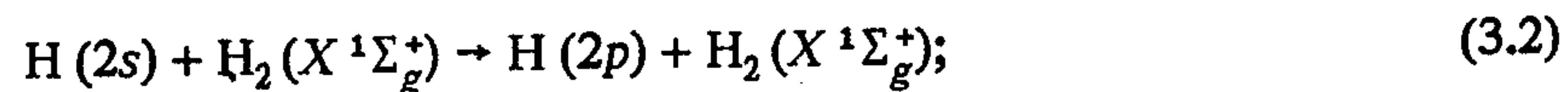
кривая — расчет; точки — эксперимент. Спектральное разрешение  $\Delta\lambda = 5 \cdot 10^{-4}$  нм ( $T=293$  К), см. [194] и сс.



Преддиссоциация состояний, заселенных оптически из  $X^1\Sigma_g^+$  на  $2H(n=1)$ , запрещена, поскольку к этому пределу сходятся только  $X^1\Sigma_g^+$  и  $a^3\Sigma_u^+$ .

Атом водорода  $H(n=2)$  в процессе фотораспада  $H_2$  может образоваться в состояниях  $H(2^2S) \equiv H(2s)$  или  $H(2^2P) \equiv H(2p)$ . Радиационное время первого примерно 0,14 с [370], второго — 6 нс [48, с. 47], разница в энергии возбуждения этих состояний  $\Delta E \approx 0,03$  эВ [75].

Соударения  $H(2s)$  с  $H_2$  приводят к реакциям



$k_2/k_3 = 1/2$ ;  $k_2 = 1,4 \cdot 10^{-9}$  см<sup>3</sup>/с (см. [314] и сс.).

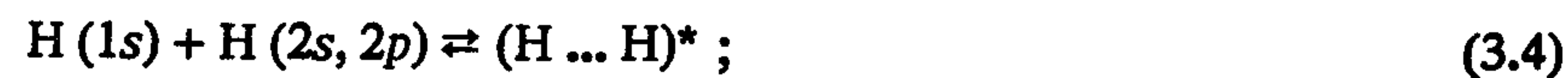
В реакции (3.3) выделяется энергия 10,2 эВ; даже если молекула  $H_2$  при этом диссоциирует, атомы  $H$  уносят очень большую кинетическую энергию [ $D_0^0(H_2) = 4,478$  эВ]. Оптический переход  $H(2s \rightarrow 1s)$  может быть также стимулирован электрическим полем.

Вероятность распада отталкивательных состояний  $H_2$  на  $H(1s) + H(2p)$  примерно в 1,5 раза меньше, чем на  $H(1s) + H(2s)$ , а связанных — примерно в 2–2,5 раза. Интегральное по области  $\lambda = 85 \div 77$  нм сечение поглощения, соответствующее диссоциации, составляет примерно 30% интегрального сечения фотораспада по каналу (3.1) [194].

**Рекомбинация с излучением атомов  $H$ .** К фрагментам  $H_2$  — двум атомам  $H(1s)$  сходятся два состояния —  $X^1\Sigma_g^+$  и отталкивательное,  $a^3\Sigma_u^+$ . В легкой молекуле  $H_2$  синглет-триплетные переходы строго запрещены, поэтому даже при высоких температурах фоторекомбинация атомов  $H(1s)$  по состоянию  $a^3\Sigma_u^+$  должна иметь очень низкую константу скорости; рекомбинация этих атомов должна быть темновой и протекать по состоянию  $X^1\Sigma_g^+$ .



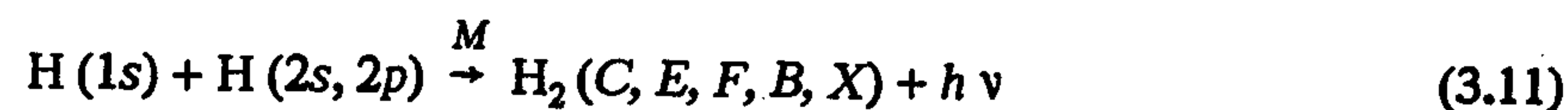
Рекомбинация с излучением атомов Н (1s) и Н (2s, 2p) должна протекать по механизму трехчастичной рекомбинации с излучением (см. п. 2.2.3) через состояния  $B\ ^1\Sigma_u^+$ ,  $C\ ^1\Pi_u$ ,  $B'\ ^1\Sigma_u^+$  (см. рис. 3.1). Можно рассчитывать, что кинетика и механизм процессов описываются реакциями:



Здесь  $(\text{H} \dots \text{H})^* - \text{H}_2(B', H, C, E, F, B)$  с энергией возбуждения, равной энергии их диссоциации; реакция (3.6) – колебательная релаксация по комплексу синглетных состояний  $B', H, C, E, F, B, X$  (см. п. 2.2.3).

Нам не известны данные о скоростях спонтанного распада уровней перечисленных выше состояний через состояние  $X\ ^1\Sigma_g^+$ ; некоторые из этих процессов не слишком быстры из-за запрета  $g \leftrightarrow u$ . Можно утверждать, что при  $k_9^i [M] \ll k_7^i + k_8^i$  ( $i = B', H, C, E, F, B$ ):

$$k_{11}^i = \frac{k_4^i k_5^i k_8^i [M]}{k_{-4}^i \{k_7^i + k_8^i + k_9^i [M]\}} ; \quad (3.10)$$



не превышает  $10^{-32}$  фотон·см<sup>3</sup>/(част.<sup>2</sup>·с), т. е. константу скорости темновой рекомбинации атомов Н (1s) [38] (см. п. 2.2.3). Процессы (3.11) практически невозможно наблюдать в лабораторных условиях из-за сложности получения заметных концентраций Н ( $n=2$ ). Однако в верхних слоях атмосфер звезд они, возможно, вносят некоторый вклад в излучение.

### 3.3. АЗОТ, N<sub>2</sub>

#### 3.3.1. Общий обзор

Равновесные межъядерные расстояния ( $R_e$ ) возбужденных состояний N<sub>2</sub>, лежащих ниже  $I_p$  (15,58 эВ,  $\lambda = 79,60$  нм [80]) не сильно отличаются от  $R_e$  состояния  $X\ ^1\Sigma_g^+$  (табл. 3.2). Поэтому вплоть до  $\lambda = 79,60$  нм спектр поглощения соответствует переходам на квантованные уровни синглетных состояний (рис. 3.4, 3.5). Спонтанные переходы, как излучательные, так и безызлучательные, между состояниями с различной мультиплетностью в N<sub>2</sub> сильно запрещены, поэтому сечение поглощения из  $X\ ^1\Sigma_g^+$  в триплетные состояния крайне незначительны; для перехода  $A \leftarrow X\ ^1\Sigma_g^+ \sigma(\lambda) < 3 \cdot 10^{-24}$  см<sup>2</sup> [373].

Для многих состояний N<sub>2</sub> на основании экспериментальных данных построены КПЭ Ридберга–Кляйна–Риса (РКР) [15, с. 64]. Часть этих КПЭ приведена на рис. 3.4. В последние годы появились достаточно точные (особенно если они проверены с помощью экспериментальных данных) расчеты КПЭ N<sub>2</sub>.

Поглощение N<sub>2</sub> становится заметным при  $\lambda < 100$  нм, что соответствует примерно порогу переходов на уровни состояния  $b\ ^1\Pi_u$ ; при больших длинах волн наблюдаются переходы  $a\ ^1\Pi_g$ ,  $v' = 0+11 \leftarrow X''\ ^1\Sigma_g^+$ ,  $v'' = 0$  (полосы Лаймана–Беджа–Хопфилда), однако коэффициенты поглощения в этих полосах не превышают  $0,11$  см<sup>-1</sup>·атм<sup>-1</sup> (запрет  $g \leftrightarrow g$  [48, с. 204]). Отнесение наиболее сильных полос приведено на рис. 3.5. Они соответствуют переходам в валентные  $b\ ^1\Pi_u$ ,  $b'\ ^1\Sigma_u^+$  и ридберговские, сходящиеся к N<sub>2</sub><sup>+</sup> ( $X\ ^2\Sigma_g^+$ ,  $A\ ^2\Pi_u$ )-состояния. Спектр поглощения N<sub>2</sub> измерялся многократно (см. [212] и сс.). Спектр, приведенный на рис. 3.5, неплохо согласуется с измеренными ранее, однако надо иметь в виду, что вид его может быть несколько искажен на сильных линиях из-за насыщения поглощения. Не исключено, что ширина и сила некоторых линий зависят от давления из-за снятия запретов с переходов.

При  $\lambda > 79,60$  нм энергетически возможны следующие каналы фотораспада N<sub>2</sub>:

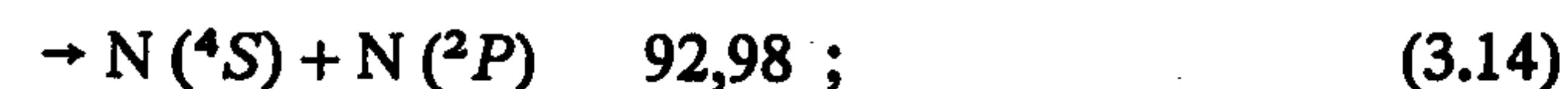
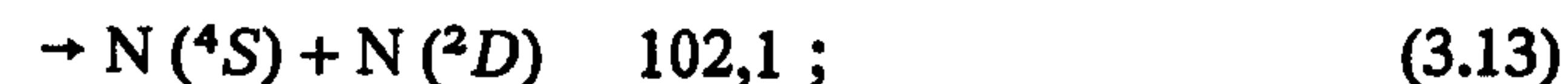
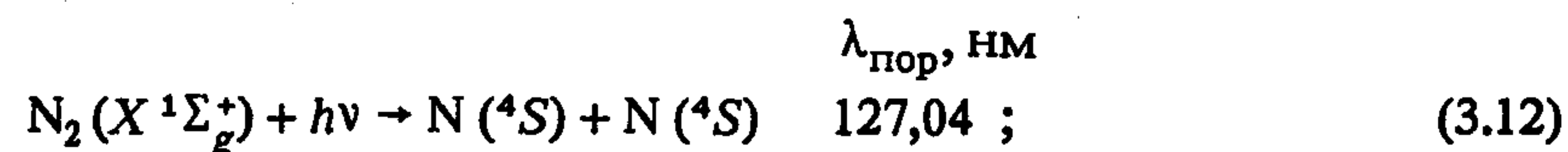




Таблица 3.2. Свойства некоторых состояний  $N_2$  (см. примечание к табл. 3.1)

Состояние ...	$X^1\Sigma_g^+$	$A^3\Sigma_u^+$	$B^3\Pi_g$	$W^3\Delta_u$
$T_e$ , эВ	0	6,224	7,392	7,415
$\omega_e$ , см <sup>-1</sup>	2358,57	1460,64	1733,39	1501,4
$\omega_e x_e$ , см <sup>-1</sup>	14,324	13,87	14,122	11,6
$B_e$ , см <sup>-1</sup>	1,99824	1,4546	1,6374	—
$D_0$ , эВ	9,759	3,444	4,643	4,634
$R_e$ , нм	0,10977	0,12866	0,12126	—
$\tau_{ж}$ , с		~2 [300] $\nu = 0,1$	(8+4)·10 <sup>-6</sup> $\nu = 0+12$ [300]	(5+1)·10 <sup>-4</sup> $\nu = 3+10$ [300]
$\tau_{рад}$ , с		~2 [300] $\nu = 0,1$	(8+4)·10 <sup>-6</sup> $\nu = 0+12$ [300]	(5+1)·10 <sup>-4</sup> $\nu = 3+10$ [300]
Наблюдаемые переходы	$A \leftarrow X$ , $A \rightarrow X$ , $\lambda = 230+350$ нм, полосы Вегарда-Каплана	$B \leftarrow A$ , $B \rightarrow A$ , $\lambda = 530+1500$ нм, 1-я положительная система, $B \leftarrow X$ , полосы Уилкинсона	$B \leftarrow W$ , полосы	$B \leftarrow W$ , полосы $W \leftarrow X$ , полосы Сэума-Бенеша

Состояние ...	$B'^3\Sigma_u^-$	$a'^1\Sigma_u^-$	$a^1\Pi_g$
$T_e$ , эВ	8,217	8,450	8,590
$\omega_e$ , $cm^{-1}$	1516,88	1530,25	1674,21
$\omega_e x_e$ , $cm^{-1}$	12,18	12,075	13,949
$B_e$ , $cm^{-1}$	1,473	1,480	1,6169
$D_0$ , эВ	5,113	5,981	5,831
$R_e$ , нм	0,1278	0,12755	0,1220
$\tau_{ж}$ , с	$(5+1,5) \cdot 10^{-5}$ $\nu = 0+10 [300]$	0,5 [300]	$\sim 10^{-4} [300]$
$\tau_{рад}$ , с	$(5+1,5) \cdot 10^{-5}$ $\nu = 0+10 [300]$	$\sim 0,5$	$\sim 1,5 \cdot 10^{-4}$
Наблюдаемые переходы	$B' \leftarrow X$ , $B' \rightarrow X$ , $\lambda = 126+142$ нм, полосы Огавы-Танаки-Уилкинсона, $B' \rightarrow B$ , У-полосы, $\lambda = 730+1010$ нм	$a' \leftarrow X$ , $a' \rightarrow X$ , $\lambda = 160+185$ нм, полосы Огавы-Танаки-Уилкинсона-Малликена	$a \leftarrow X$ , $a \rightarrow X$ , $\lambda = 126+190$ нм, полосы Лаймана-Беджа-Хопфилда

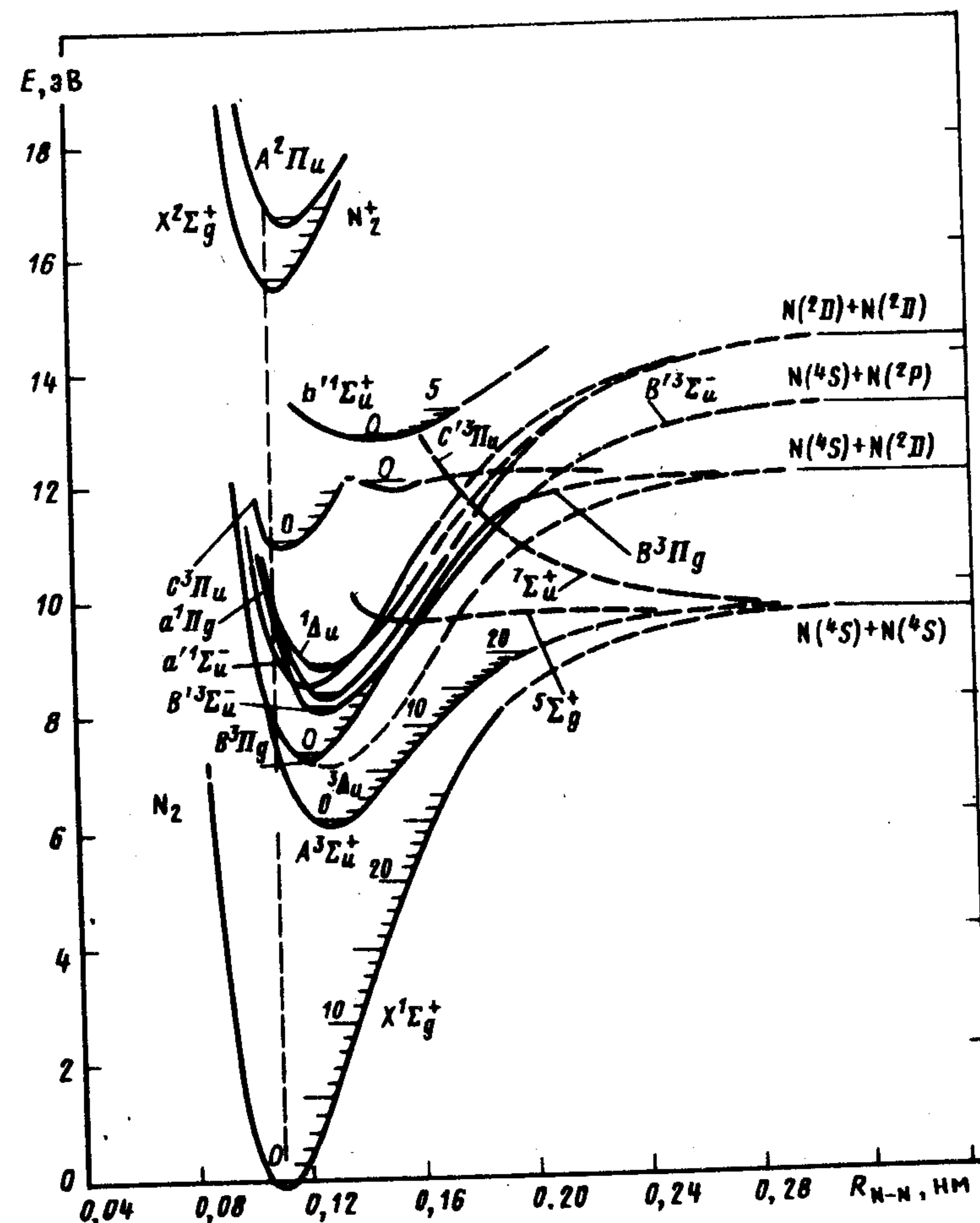
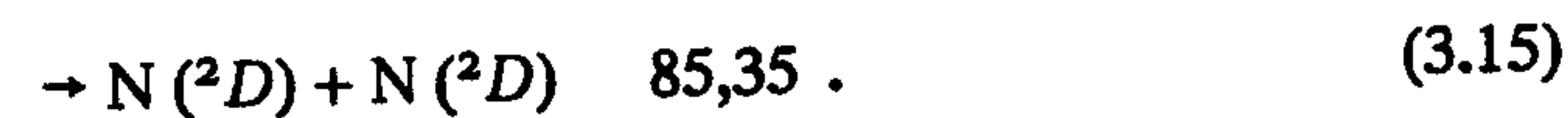


Рис. 3.4. Кривые потенциальной энергии  $N_2$  [1921]



Продукты фотораспада  $N_2 \rightarrow N(^4S, ^2D, ^2P)$ , находящиеся в основном или метастабильных состояниях, зарегистрировать довольно трудно, поэтому процессы фотораспада  $N_2$  не исследованы. Можно утверждать, что при  $\lambda > 79,60$  нм и малых давлениях основные каналы распада  $N_2$  — это люминесценция и преддиссоциация. Действительно, люминесцируют не все уровни состояний  $b'^1\Sigma_u^+$ ,  $c'^1\Sigma_u^+$  и  $a^1\Pi_g$ ,  $b^1\Pi_g$ ; некоторые из них уширены [171]. Эти состояния не могут преддиссоциировать через нечетные ( $u$ ) синг-



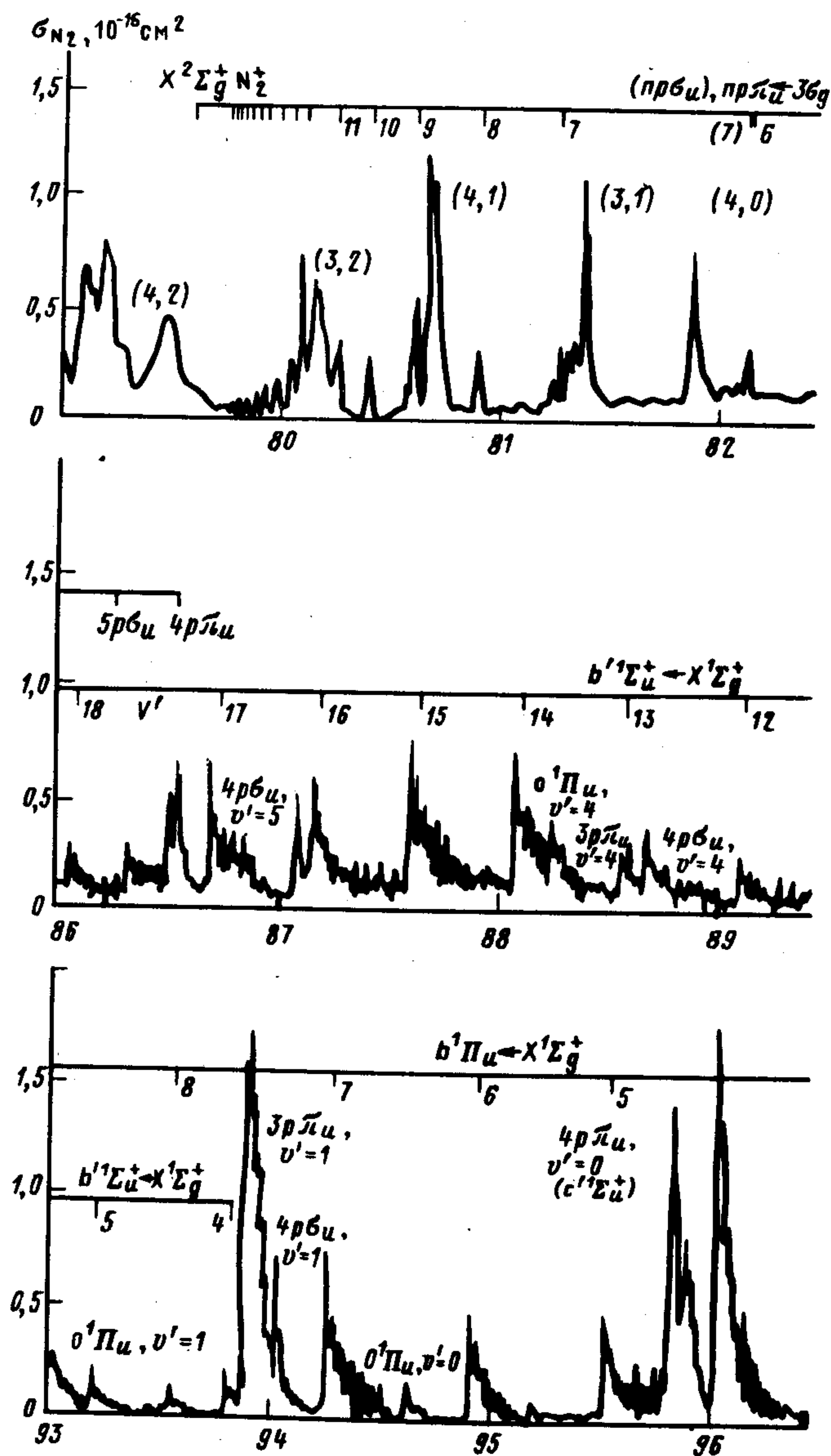
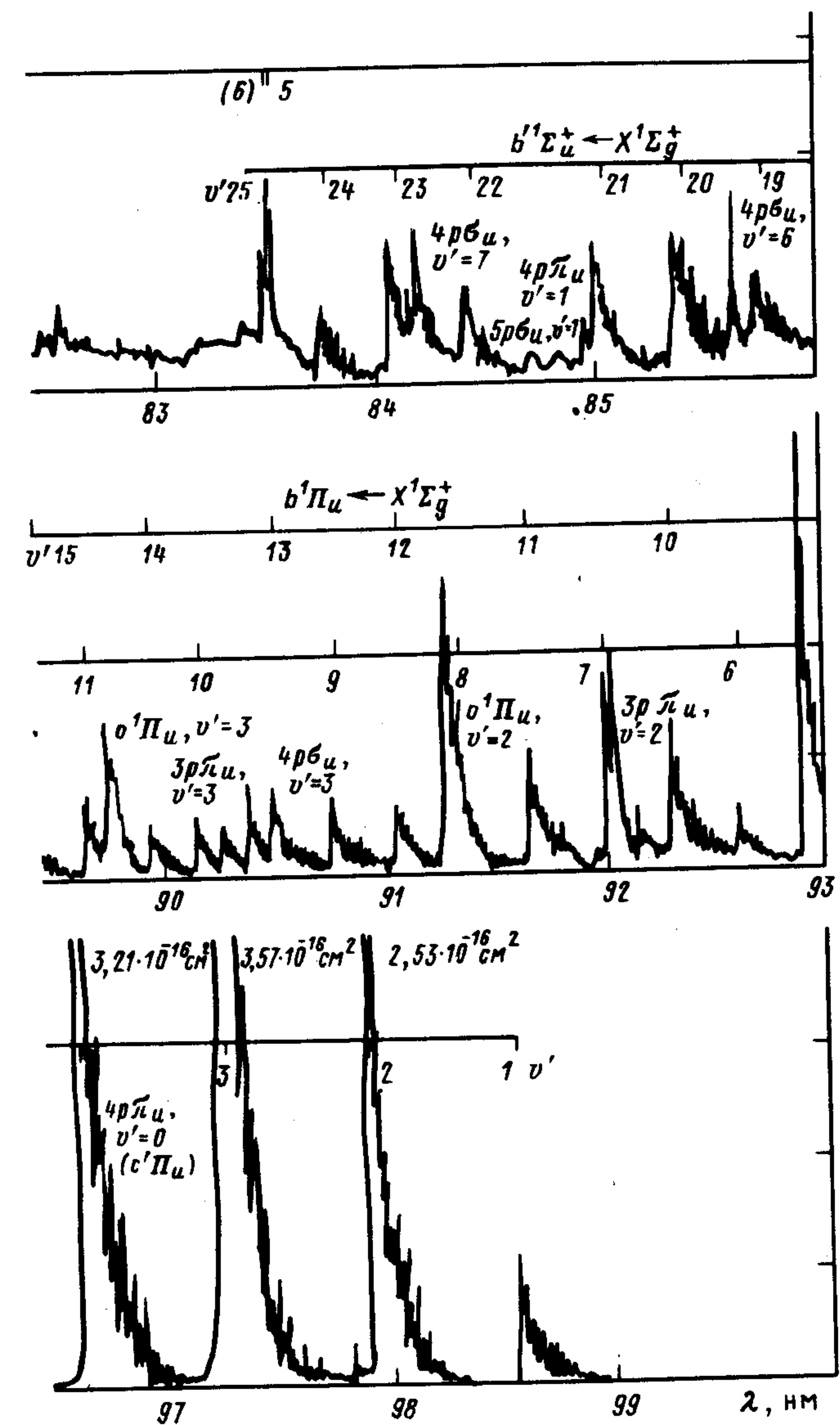


Рис. 3.5. Спектр поглощения  $N_2$ :



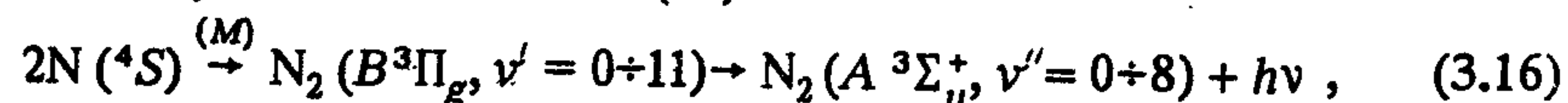
спектральное разрешение  $\Delta\lambda = 3 \cdot 10^{-3} \text{ nm}$   $\{T = 293 \text{ K}\}$  [212]



летные состояния по энергетическим соображениям (см. рис. 3.4). По-видимому, здесь имеет место более сильное, чем для нижних состояний, синглет-триплетное взаимодействие (см. п. 3.3.2), а преддиссоциация осуществляется через состояния  $^3\Pi_u$ ,  $^3\Sigma_u^+$ , сходящиеся к  $N(^4S) + N(^2D)$  и  $A^3\Sigma_u^+$ , сходящиеся к  $2N(^4S)$  [171]. Количественно эти процессы не исследованы (см. [356] и сс), фотохимические доказательства наличия преддиссоциации отсутствуют. Подробные сведения о спектроскопии  $N_2$  имеются в [171].

### 3.3.2. Рекомбинация с излучением атомов азота

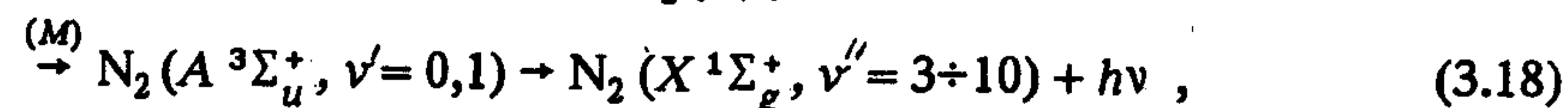
Экспериментальные данные имеются только для рекомбинации с излучением атомов  $N(^4S)$ :



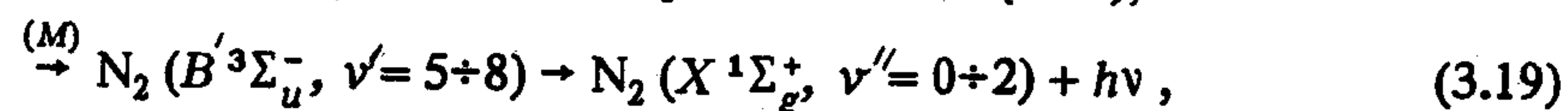
$\lambda = 500 \div 1050$  нм, 1-я положительная система  $N_2(1+)$ ;



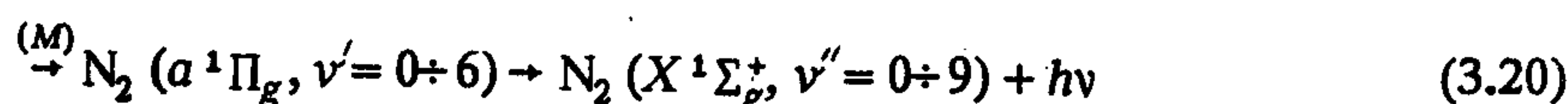
$\lambda = 730 \div 1010$  нм, Y-полосы  $N_2(Y)$ ;



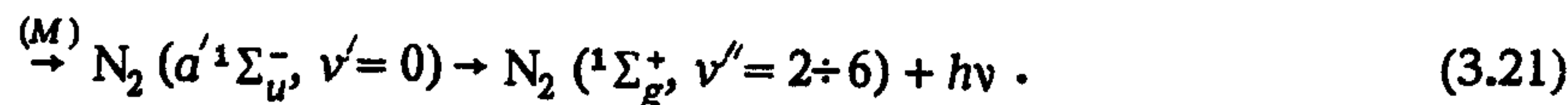
$\lambda = 230 \div 350$  нм, полосы Вегарда-Каплана (B-K);



$\lambda = 127 \div 142$  нм, полосы Огавы-Танаки-Уилкинсона;



$\lambda = 128 \div 190$  нм, полосы Лаймана-Беджа-Хопфилда;



$\lambda = 160 \div 185$  нм, полосы Огавы-Танаки-Уилкинсона-Малликена [ниже состояния  $N_2(A^3\Sigma_u^+, B^3\Pi_g, B'^3\Sigma_u^-, W^3\Delta_u, a^1\Pi_g, a'^1\Sigma_u^-; v)$  будут обозначаться как  $N_2(A, B, B', W, a, a'; v)$ ].

Хемилюминесценция в видимой и ближней ИК-области спектра [13, 16–20, 73, 96, 198, 350]. Механизм рекомбинации атомов  $N(^4S)$ , сопровождающейся излучением в видимой и ближней ИК-областях спектра [реакции (3.16), (3.17)], исключительно сложен и не вполне изучен. Поэтому приведем только достоверно установленные его закономерности.

“Праотцом” всех триплетных состояний  $N_2$ , заселяемых при рекомбинации двух атомов  $N(^4S)$ , является  $N_2(A)$ :



[энергия возбуждения  $N_2(A, v^*)$  равна энергии его диссоциации].

С помощью метода, изложенного в п. 2.2.1, можно оценить константы скорости реакций (3.22);  $k_{22} \approx 3/(7+5+3+1) \cdot 3 \cdot 10^{-10} \approx 6 \cdot 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с,  $k_{22} \approx 4 \cdot 10^{13}$  с<sup>-1</sup>. Уровень  $A, v$  изоэнергетичен уровням  $B, 12$ ;  $B', 8$ ; соответственно уровни  $B, v = 12+0$ ;  $B', v < 8$  участвуют в хемилюминесценции. При малых давлениях удалось обнаружить хемилюминесценцию с уровня  $B, 13$ , заселяемого, как полагают авторы [96], через состояние  $^5\Sigma_g^+$ . Этот процесс должен иметь положительную энергию активации; скорость его невелика, и при больших  $[M] \approx 3 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup> он никак не сказывается на кинетике реакций (3.16), (3.17) (энергия активации их отрицательна, см. ниже). Другие состояния  $N_2$ , сходящиеся к  $2N(^4S)$ , не участвуют в реакциях (3.16), (3.17); состояние  $^3\Sigma_u^+$  — чисто отталкивательное, а состояние  $X$  не комбинирует с триплетным из-за запрета на интеркомбинационные переходы.

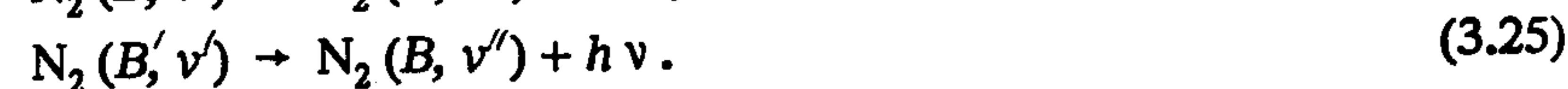
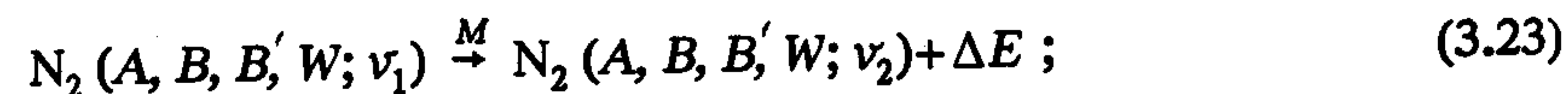
Вслед за реакцией (3.22) идут индуцированные столкновениями процессы, описанные в п. 2.2.3, а именно быстрая вращательная релаксация, колебательная релаксация в пределах одного электронного состояния и по комплексу триплетных состояний, а в присутствии молекулярных и тяжелых инертных газов — электронная дезактивация  $N_2(A, B, B', W; v)$ . Все столкновительные процессы с легкими частицами ( $m < 44$  а.е.м., Ar) протекают с сохранением полного спинового момента участвующих в столкновении частиц. Спонтанные процессы при  $[M] \approx 3 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup> представлены главным образом оптическими переходами  $B \rightarrow A$ ,  $B' \rightarrow B$ ; безызлучательные спонтанные переходы с нарушением правила отбора  $g \leftarrow / \rightarrow$  и строго запрещены, другие, по-видимому, имеют меньшую, чем индуцированные столкновениями и радиационные процессы, скорость. Атомы  $N(^4S)$  при  $[M] \geq 3 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup> и  $[N(^4S)] < 10^{14}$  см<sup>-3</sup> не тушат хемилюминесценцию в реакциях (3.16), (3.17), и интенсивность хемилюминесценции  $J_{16, 17} \sim [N(^4S)]^2$  [16]. Процессы (3.16), (3.17) можно поэтому описывать с помощью бимолекулярных констант скорости хемилюминесценции  $k_{16}(\lambda)$ ,  $k_{17}(\lambda)$  [фотон·см<sup>3</sup>/(част.<sup>2</sup>·нм·с)],  $k_{16}^v$ ,  $k_{17}^v$  [фотон·см<sup>3</sup>/(част.<sup>2</sup>·с)] и  $k_{16}^v$ ,  $k_{17}^v$  [фотон·см<sup>3</sup>/(част.<sup>2</sup>·с)]-констант скорости хемилюминесценции с отдельных колебательных уровней. Последние равны отношению интенсивности хемилюми-



несценции с данного уровня на все колебательные уровни ниже него, комбинирующего в оптическом переходе состояния, —  $J_{16}^v, J_{17}^v$  к  $[N(^4S)]^2$  [16]. При  $[N(^4S)] > 10^{14} \text{ см}^{-3}$  для ряда уровней  $N_2(B, v)$  в [198] наблюдали тушение хемилюминесценции атомами азота вследствие, как полагают авторы [198], дезактивации промежуточных метастабильных уровней  $N_2$ . Эти данные нуждаются в проверке.

Кинетика и механизм реакций (3.16), (3.17) имеют разный характер в присутствии легких инертных, тяжелых инертных, а также молекулярных газов. Рассмотрим их отдельно.

$M$  — легкий инертный газ ( $He, Ne, Ar$ ). В этом случае отсутствуют столкновительные процессы, сопровождающиеся большой потерей энергии, и без учета вращательной релаксации механизм хемилюминесценции можно описать брутто-релаксациями (3.22) — (3.25):



Скорость оптического расселения состояния  $N_2(A, W; v)$  невелика. Реакция (3.23) — индуцированные столкновениями процессы, идущие, как правило, с переносом малой части энергии возбуждения  $N_2$  в кинетическую энергию  $M$ . Это колебательная релаксация по комплексу триплетных состояний  $N_2$  (см. п. 2.2.3 и рис. 2.3), например, реакции



или колебательная релаксация в пределах одного электронного состояния



Константы скорости релаксаций, подобных (3.23в), как правило, более чем на порядок меньше констант скорости реакций, подобных (3.23a), (3.23b).

Конкуренция колебательной релаксации по комплексу триплетных состояний и их оптического расселения приводит к тому, что излучение наблюдается с целого ряда уровней  $B, B'; v$  (рис. 3.6–3.8). Оптическое расселение  $B, B'; v$  приводит к тому,

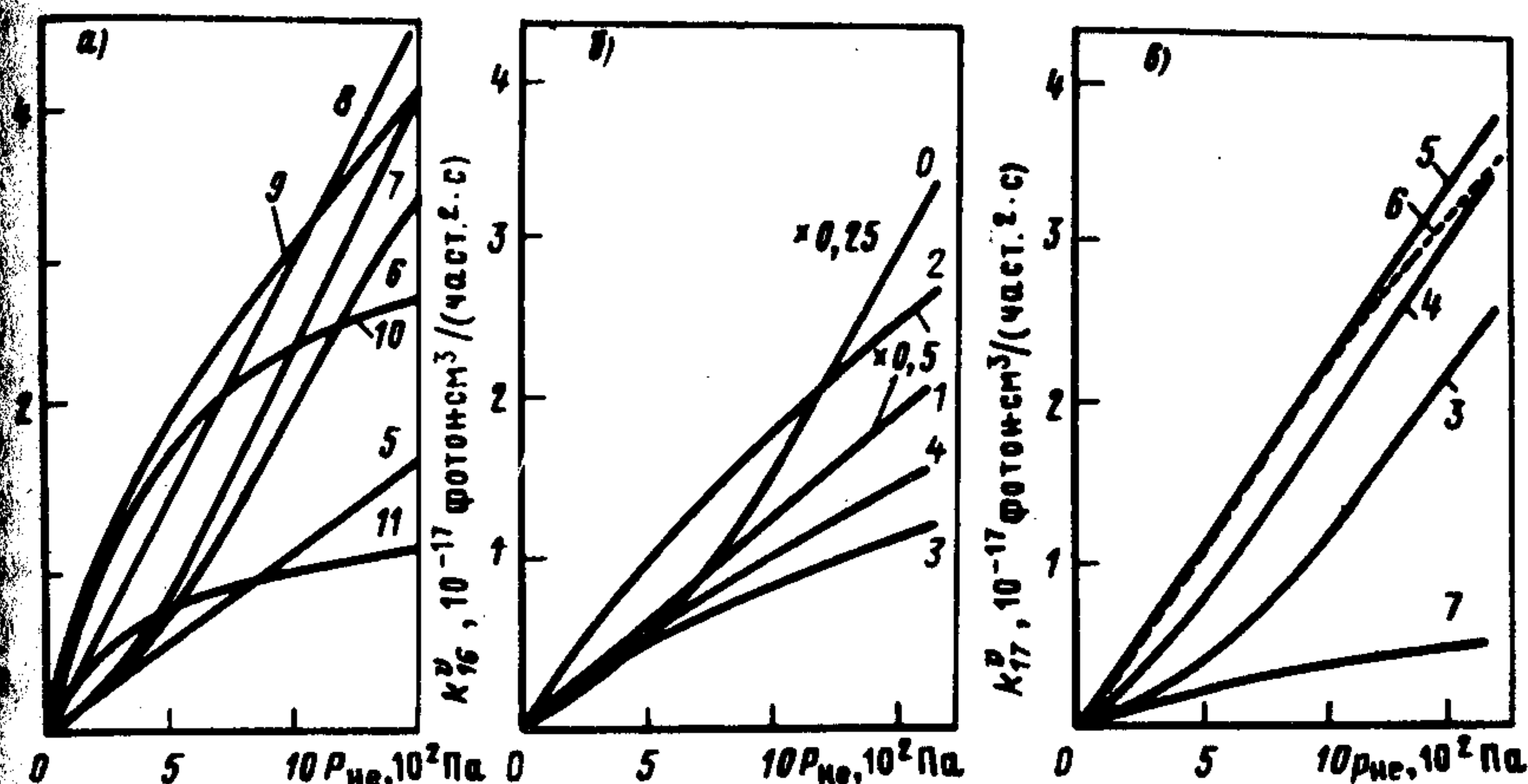
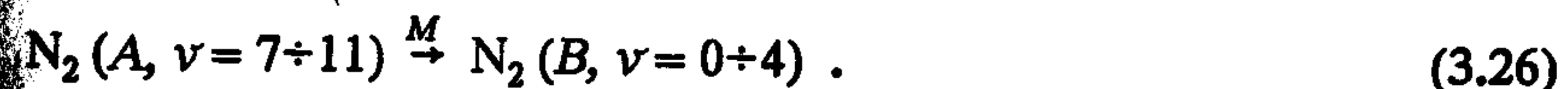


рис. 3.6. Зависимости констант скорости хемилюминесценции с колебательных уровней  $N_2(B, B', v)$   $k_{16}^v, k_{17}^v$  от давления гелия для уровней  $B, v=5+11$  (а),  $B, v=3+4$  (б),  $B', v=3+7$  (в);  $p_{N_2} < 1 \text{ Па}$ ,  $T = 293 \text{ К}$  [18]

к потоку заселения уровней  $A, B, B'; v$  к  $B; v \approx 5, B'; v \approx 3$  и ссыкая (рис. 3.7). Более низкие уровни  $B; v=4+0$  заселяются оптически в реакциях (3.24), (3.25), причем за (3.24) следуют реакции



Вращательные уровни  $B, v=0$  при  $[N(^4S)] < 10^{13} \text{ см}^{-3}$  расселяются только оптически.

Детальные константы скорости реакций (3.23) в эксперименте по исследованию хемилюминесценции установить невозможно [19, 20]; некоторые из них

можно получить в экспериментах по селективному лазерному заселению уровней  $N_2(B, v)$  из  $A, v=0$  (см. [19, 362] и сс.).

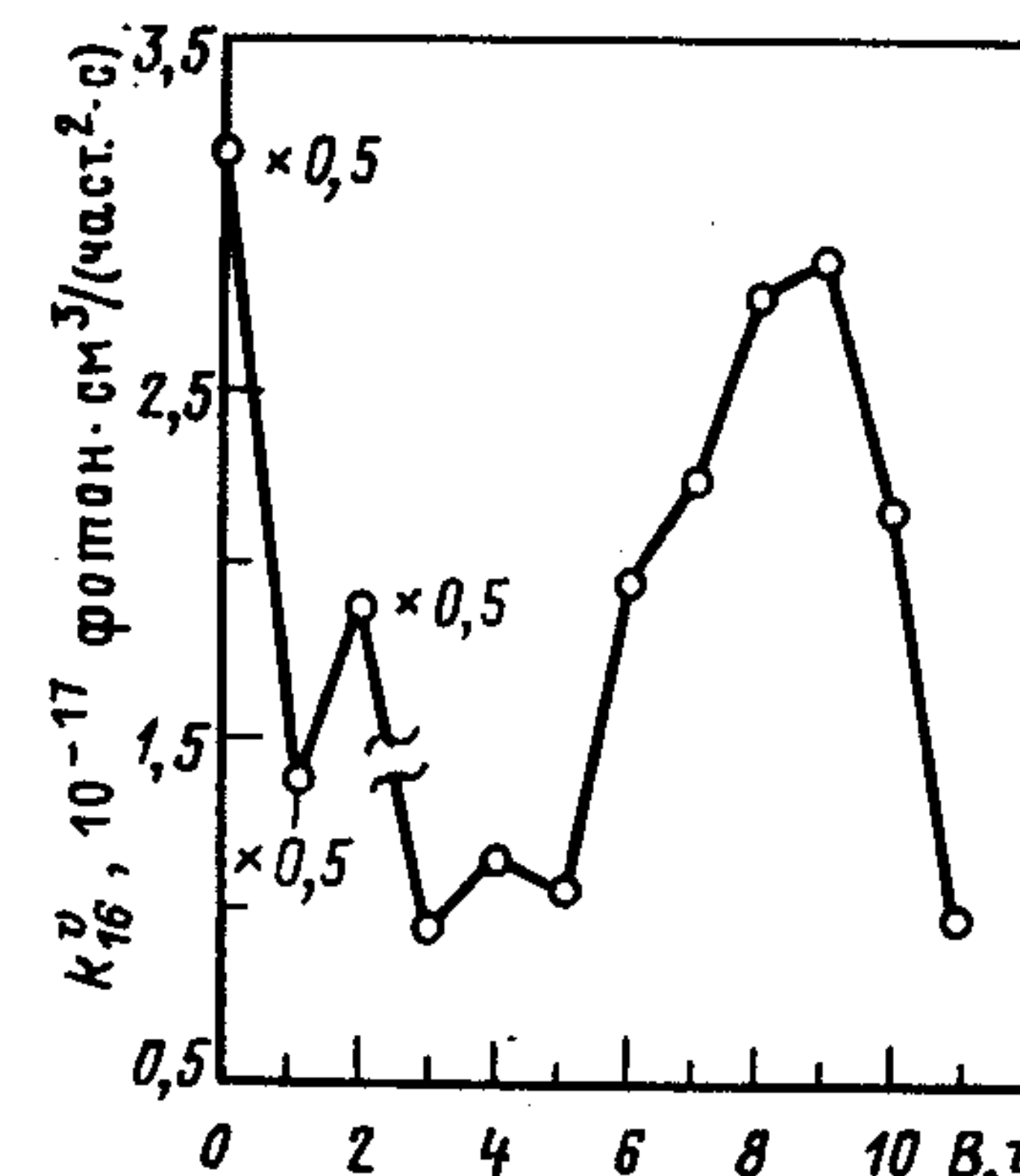


рис. 3.7. Зависимость  $k_{16}^v$  от номера уровня  $N_2(B, v)$  при  $p_{He} = 10^3 \text{ Па}$ , остальные условия эксперимента указаны в подписи к рис. 3.6)



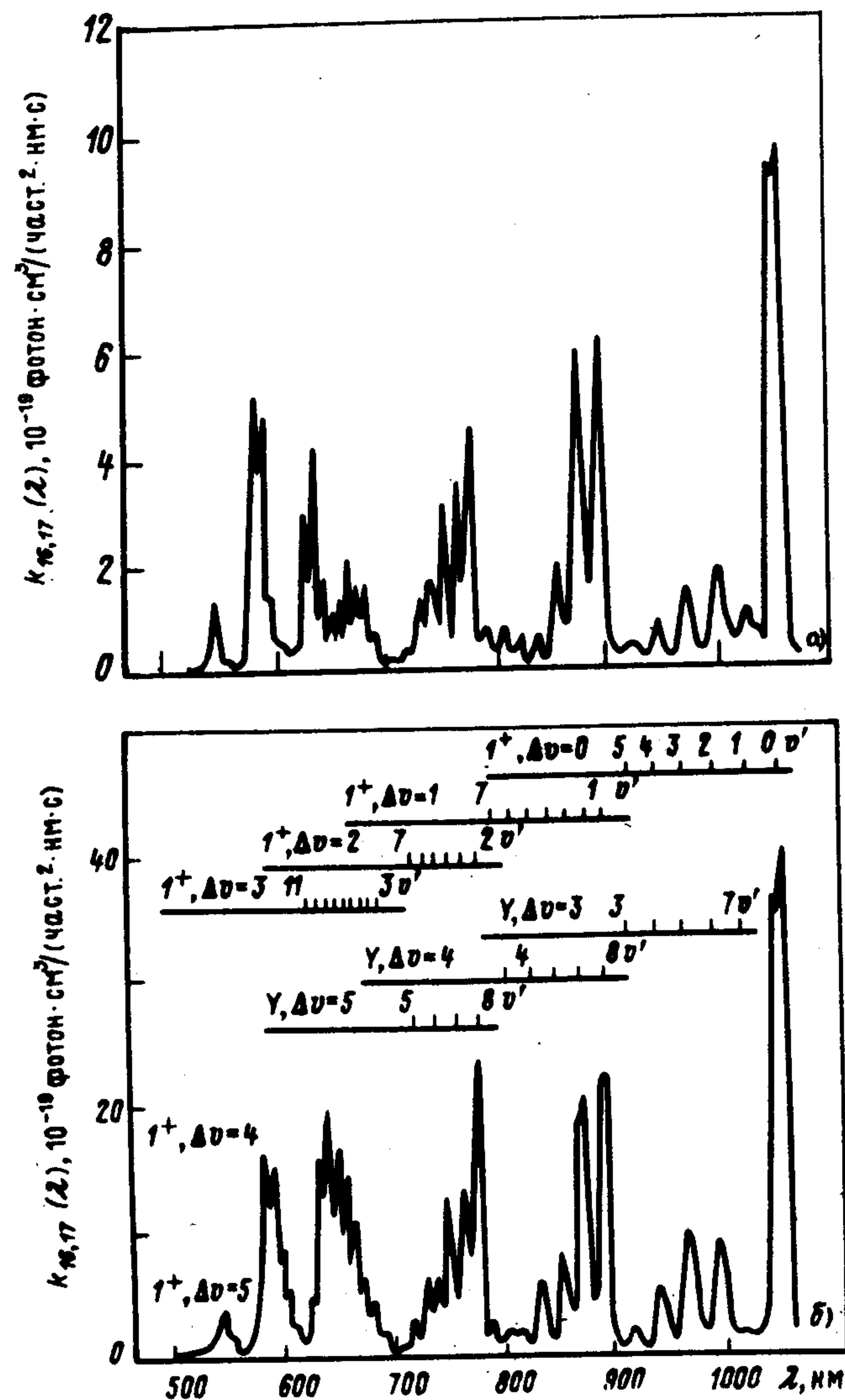
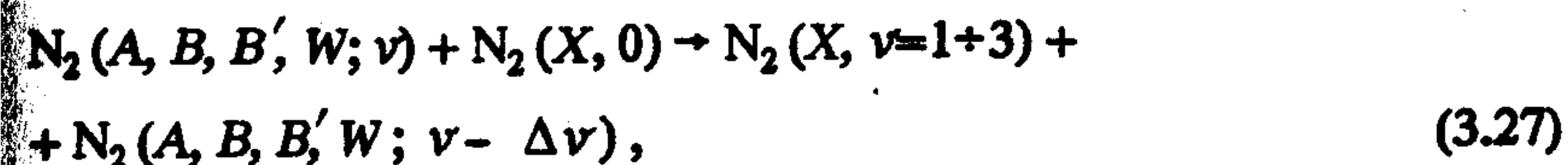


Рис. 3.8. Спектральное распределение константы скорости хемилюминесценции в реакциях (3.16), (3.17):  
 спектральное разрешение  $\Delta\lambda = 2$  нм; а -  $p_{N_2} = 332$  Па,  $p_{He} = 890$  Па; б -  $p_{N_2} = 14,6$  ГПа,  $p_{He} = 532$  Па;  $T = 293$  К [16]

М-молекулярный газ. Введение в смесь  $N(^4S) + X$  ( $X=He, Ne, Ar$ ) газов, дезактивирующих  $N_2(A, B, B', W; v) - M = N_2$  [16, 19] или  $O_2, CO, CH_4$  [95], приводит при не слишком больших  $[M]$  к услож-

нению кинетики хемилюминесценции за счет влияния процессов дезактивации  $N_2^*$ . Наиболее подробно кинетика этих процессов исследована для  $M=N_2$  [13, 16, 19, 20, 350].

При столкновении  $N_2$  с молекулой  $N_2(X, v)$  осуществляется перенос энергии ЭКВ-возбуждения на первоначально невозбужденную молекулу. Ранее возбужденная молекула "остается" при этом с несколькими колебательными квантами основного электронного состояния. Суммарный спиновой момент участвующих в этом процессе частиц сохраняется, т. е. первоначально невозбужденная молекула заселяется в триплетное состояние  $N_2(A, B, B', W; v)$ , но энергия ее возбуждения меньше, чем у первоначально невозбужденной:



Таким образом, дезактивация  $N_2^*$  приводит к потере энергии возбуждения ансамбля триплетных состояний  $N_2$ . Столкновение  $N_2(B, 8)$ , например, может привести к образованию  $N_2(B, 5)$ . В конце концов все молекулы  $N_2$  оказываются на нижних колебательных уровнях нижнего триплетного состояния  $N_2(A, v=0, 1)$ .

Столь сложный механизм дезактивации и конкуренция его со столкновительными с участием инертных газов (если они присутствуют) и радиационными процессами приводит к сложной зависимости эффективности тушения хемилюминесценции молекулярным азотом [13, 19]; при некоторых условиях и на некоторых колебательных уровнях введение  $N_2$  может привести даже к разгоранию хемилюминесценции. При  $p_{He} = 4 \div 24$  гПа и  $p_{N_2} = 0 \div 40$  Па тушение хемилюминесценции с отдельных колебательных уровней  $N_2(B, B'; v)$  подчиняется закону Штерна-Фольмера:

$$^0k_{16,17}^v / k_{16,17}^v - 1 = \alpha_{16,17}(v, p_{He}) [N_2], \quad (3.28)$$

где  $^0k_{16,17}^v$  — значения  $k_{16,17}^v$  при  $p_{N_2} \rightarrow 0$ . Значения  $\alpha_{16,17}(v, p_{He})$  приведены в [13]. При  $p_{N_2} > 1,3$  гПа  $k_{16,17}$  не зависят от  $p_{N_2}$ , поскольку при этих условиях скорость индуцированных столкновениями процессов много больше скорости радиационных.

Температурные зависимости  $k_{16,17}^v$  и  $k_{16,17}$  измерены в [18]. В малом диапазоне изменения температуры эти зависимости ар-



рениусовские, хотя при больших изменениях температуры не должны быть таковыми [20]. Энергии активации  $k_{16,17}^v$  для каждого уровня свои: от  $-6720$  до  $+1890$  Дж/моль [18], что определяется сложным характером заселения  $B, B'$ ;  $v$  и зависимостью энергий активации столкновительных процессов от номера уровня. Энергия активации  $k_{16} + k_{17}$  отрицательна и составляет  $-2350$  Дж/моль [18]; она равна энергии активации реакции образования  $N_2(A)$ :



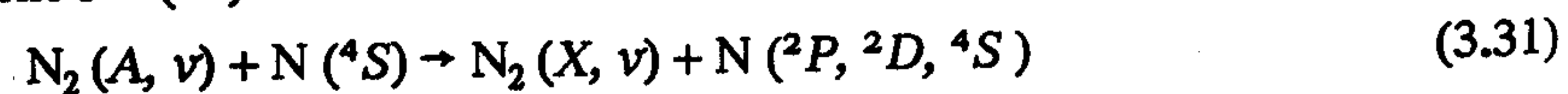
Хемилюминесценция в присутствии тяжелых инертных газов. Введение Хе приводит к сильному тушению реакций (3.16), (3.17) из-за эффективного переноса энергии с уровней  $N_2^*$ , имеющих энергию возбуждения большую, чем соответствующая нижнему возбуждению состоянию Хе ( $^3P_2$ ) ( $8,36$  эВ) на атомы ксенона [см. п. 2.2.3 и реакцию (2.75)]:



Не исключена возможность, что в этом процессе участвуют и  $N_2(X, v)$  с  $E_{\text{возб}} > 8,36$  эВ [23].

О достоверности количественных данных и диапазоне их применимости. Наиболее полно  $k_{16,17}(\lambda)$  и  $k_{16,17}^v$  измерены в [13]. Их можно использовать при  $p_{\text{He}} = 4 \div 17$  гПа,  $p_{N_2} = 0 \div 40$  Па, а также при  $p_{N_2} > 1,3$  гПа. Данные, приведенные в [16], необходимо умножать на 2; к ним относятся те же ограничения, что и указанные выше. Данные, полученные в других работах, имеют небольшую точность (см. приложение, табл. П.2). Они отличаются от приведенных в [13, 16, 18–20] примерно в 3 раза. Причины расхождений пока непонятны.

Хемилюминесценция в УФ-области спектра [119, 338, 349, 409, 410]. Заселение уровней  $A, v < 7$  (см. рис. 3.4) происходит в радиационных переходах из  $B, v$  или в процессе столкновений  $N_2^*$  с  $N_2$ . Расселение этих уровней осуществляется при столкновении с  $N(^4S)$ :



( $k_{31} \approx 5 \cdot 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с для  $A, v = 0; 1$ , см. [349] и сс.);  $N_2(X, 0)$  (дезактивируются только  $A, v > 1$ , механизм обсуждался выше) и оптически. Хемилюминесценцию удавалось наблюдать только с уровней  $A, v = 0, 1$  [реакция (3.18)]; сведения о ее наличии с уровней  $A, v > 1$  [119], по-видимому, ошибочны. При  $p_{N_2} \leq 1,7$  гПа

и  $[N(^4S)] > 10^{12}$  см<sup>-3</sup> кинетика реакции (3.31) мономолекулярна по отношению к  $[N(^4S)]$  из-за больших скоростей дезактивации  $A, v$  при столкновении с  $N(^4S)$  и большого радиационного времени жизни  $A, v$  ( $k_{32} \approx 0,5$  с<sup>-1</sup> для  $A, v = 0; 1$  [300]):



При  $M = \text{He, Ne, Ar, N}_2$  и  $[N(^4S)] > 5 \cdot 10^{12}$  см<sup>-3</sup> интенсивность хемилюминесценции в реакции (3.18) описывается простой формулой:

$$J_{18}^v([M], [N]) = \frac{k_{34}([M]) k_{32}^v[N]}{k_{31}^v} = k_{18}^v([M])[N], \quad (3.33)$$

где  $k_{18}^v([M])$  – бимолекулярная константа скорости хемилюминесценции с уровнем  $A, v$ , фотон·см<sup>3</sup>/(част.<sup>2</sup>·с);  $k_{34}^v$  – константа скорости заселения этих уровней [349]:



Всеми остальными реакциями можно пренебречь [349]. Следовательно, кинетика реакции (3.18) определяется только зависимостью  $k_{34}^v$  от условий эксперимента. Она различна в присутствии легких инертных газов и  $N_2$ .

$M = \text{He, Ne, Ar}$ . В присутствии этих газов уровни  $A, v = 0; 1$  могут заселяться только в результате радиационных переходов с уровней  $B, v$ , главным образом  $B, 0$ , и  $k_{18}^v([M]) = \sum_{B, v'} k_{16}^{v'}; v' = 0, 1$ , ( $[M]$ ) при  $M = \text{He}$  имеет сверхлинейную зависимость от  $[\text{He}]$  (см. рис. 3.6, 3.8). Это положение полностью подтверждается в эксперименте [19, 349].

$M = N_2$ . При больших  $p_{N_2}$  основным каналом заселения  $A, v = 0; 1$  является дезактивация  $N_2^*$  азотом [см. механизм реакций (3.16), (3.17) при  $M = N_2$ ]. Скорость реакции (3.27) прямо пропорциональна  $[N_2]$  и, следовательно,  $k_{18}^v([N_2]) \sim [N_2]$ .

Все молекулы, образующиеся в реакции (3.29) в присутствии  $N_2$ , в конце концов "скатываются" на уровни  $A, v = 0; 1$ , так что  $k_{34} = k_{29}$  и

$$k_{18}([N_2]) \approx k_{29} k_{32} / k_{31}^v. \quad (3.35)$$

Эксперимент подтверждает это положение [19, 349].

Точность и диапазон применимости количественных данных о  $k_{18}^v$  указаны в табл. П.2 приложения.



Хемилюминесценция в ВУФ-области спектра [197, 198]. Кинетика реакций (3.17) и (3.19) должно быть совершенно идентична. Разница заключается только в значении коэффициентов Эйнштейна для соответствующих переходов. Из значений  $k_{17}$  и  $k_{19}$ , полученных в [13, 197], следует, что  $A_{\nu'\nu''}$  переходов

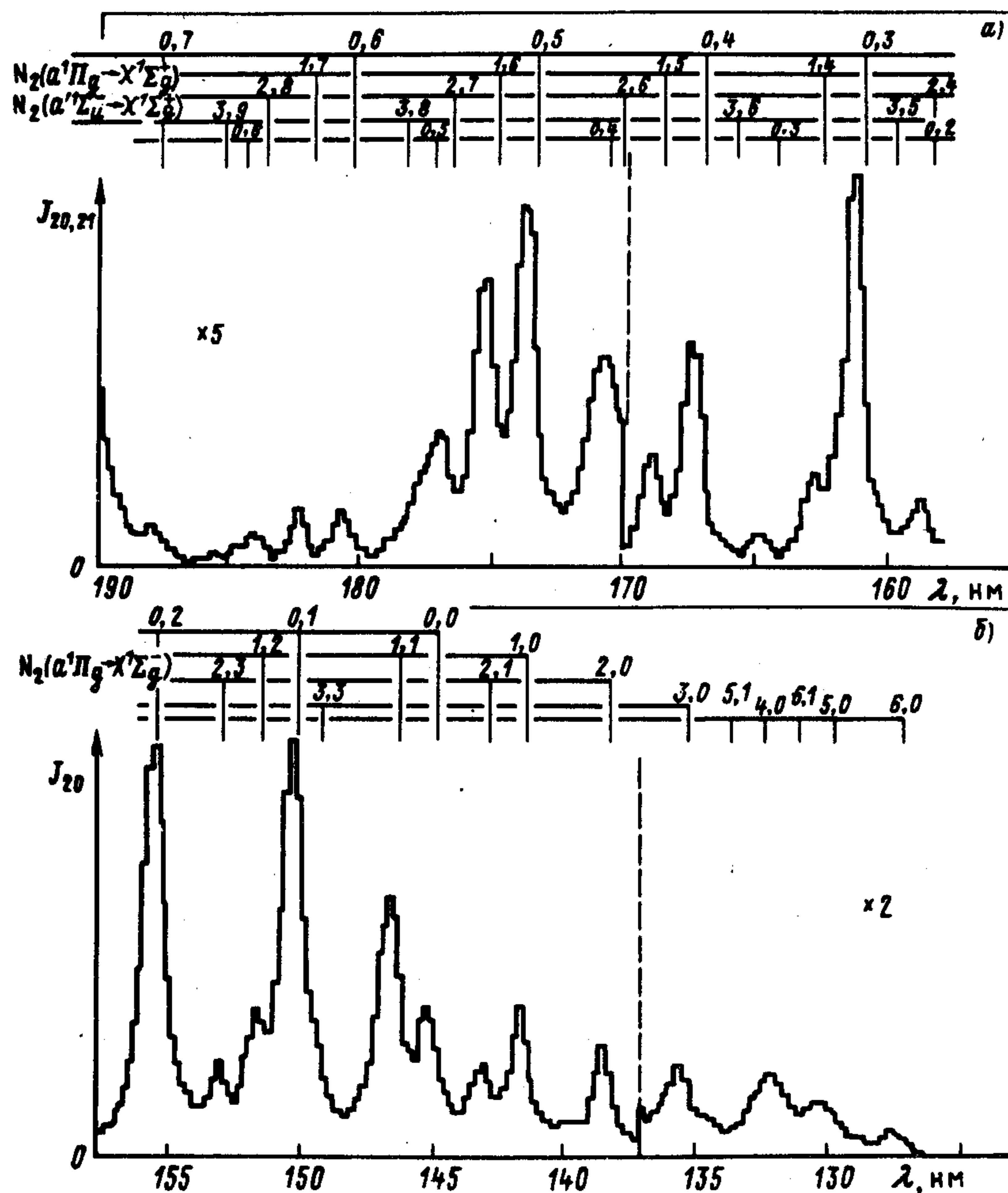


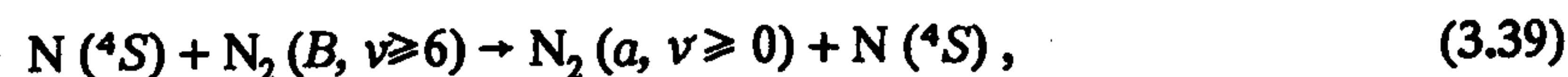
Рис. 3.9. Спектр хемилюминесценции в ВУФ-области спектра при рекомбинации  
а, б —  $p_{N_2} = 2,72$  гПа,  $[N] = 4,8 \cdot 10^{14}$  см $^{-3}$ ,  $T = 200$  К; в —  $p_{N_2} = 9,2$  гПа,  $[N] =$   
а, б — [197]; в — [198]

примерно в  $10^3$  раз меньше, чем переходов  $B', \nu' \rightarrow B, \nu''$ , т. е. порядка  $10^2$  с $^{-1}$ . Если бы они были точно известны, не составило бы труда рассчитать  $k_{19}(\lambda)$  по данным [13, 16, 18, 19]. Механизм населения и распада  $N_2(B', \nu')$ , предложенный в [198], не согласуется с полученными в [13, 16, 18–20] данными и, с нашей точки зрения, неверен, неверны и полученные в [198] кинетические данные.

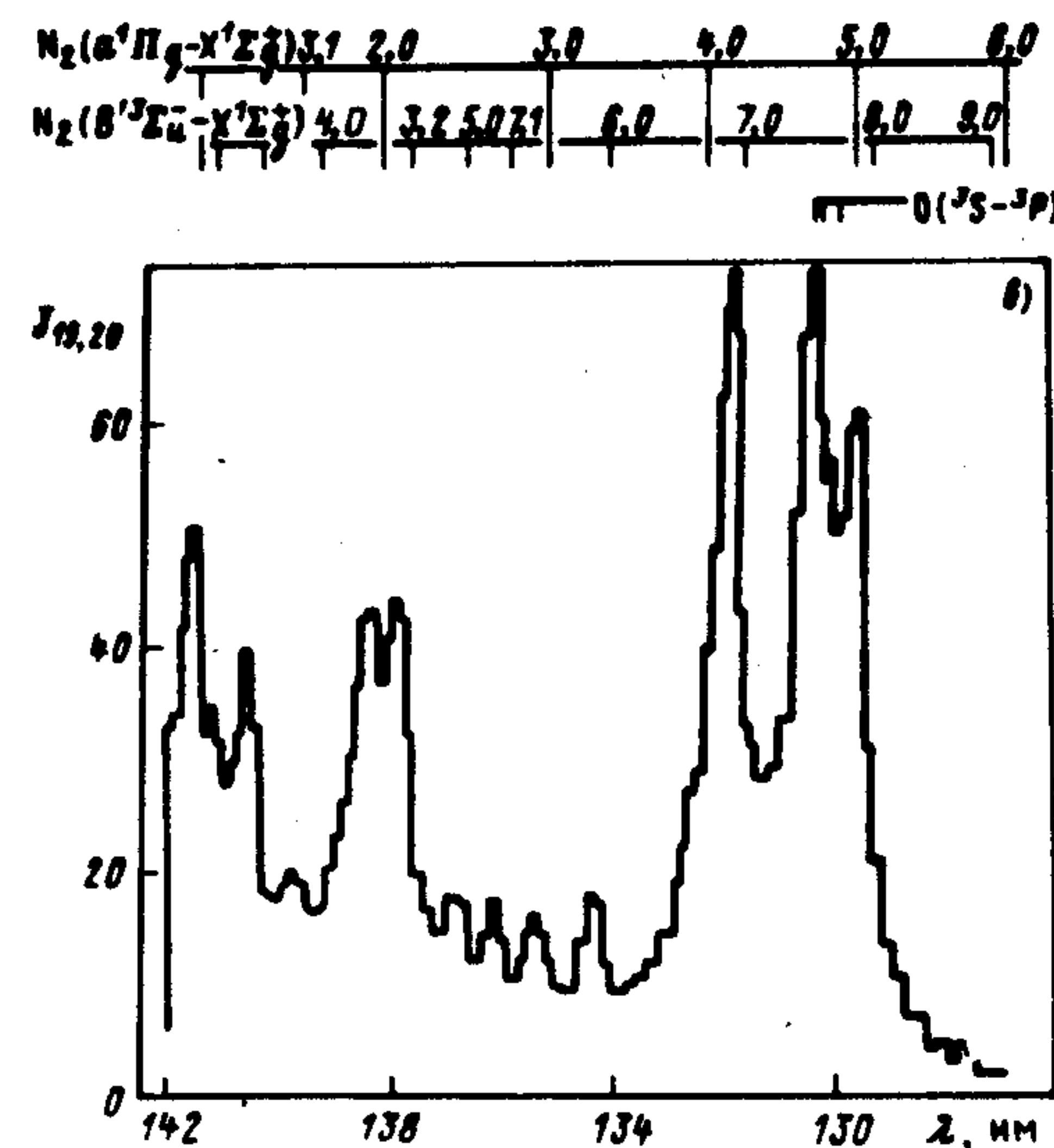
Количественные данные о реакции (3.20) [197] базируются на упрощенном неправильном механизме, согласно которому  $\nu$  образуется в реакциях:



или в реакции



и распадается в реакциях



атомов  $N(^4S)$ :

$= 2,4 \cdot 10^{14}$  см $^{-3}$ ,  $T = 200$  К; спектральное разрешение  $\Delta\lambda = 0,2$  нм (а, б) 0,1 нм (в);



Механизм сильно упрощен, и использовать кинетические данные [197], с нашей точки зрения, нельзя. Впрочем, в [197] значение  $k_{20}$  не приводится. Кинетические данные о реакции (3.21) отсутствуют совсем. Представление об относительных значениях  $k_{19}$ ,  $k_{20}$ ,  $k_{21}$  дают спектры на рис.3.9. О вероятности заселения  $N_2(a', v)$  при рекомбинации  $N(^4S)$  можно судить, сравнивая интенсивность полос и коэффициенты Эйнштейна соответствующих переходов  $10^2 \text{ с}^{-1}$  ( $B' \rightarrow X$ ),  $6,7 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$  ( $a \rightarrow X$ ),  $2 \text{ с}^{-1}$  ( $a' \rightarrow X$ ) [300] [см. формулу (2.59)]. К сожалению, приведенные в [197, 198] спектры, видимо, получены при разных температурах. Как следует ожидать, вероятность заселения  $N_2(B', v)$  гораздо выше (возможно, частично из-за более низкой температуры), а  $N_2(a, v; a', v)$  сравнимы.

О механизме рекомбинации с излучением других фрагментов  $N_2$ . Данные процессы должны иметь еще более сложную кинетику, чем у реакции (3.16), (3.17). Это обусловлено большей плотностью состояний в области энергий 10–15 эВ и большими матричными элементами их взаимного возмущения. Можно уверенно утверждать, что рекомбинация этих фрагментов должна сопровождаться интенсивной хемилюминесценцией от ВУФ- до видимой области спектра. Единственным фактором, снижающим ее интенсивность, может быть только преддиссоциация, о которой шла речь в п. 3.3.1.

### 3.4. КИСЛОРОД, $O_2$

Ввиду исключительной важности фотопроцессов в  $O_2$  в верхних слоях атмосферы Земли исследованию свойств возбужденных состояний  $O_2$ , процессов их заселения и распада посвящено огромное количество работ. Ниже изложены основные сведения, почерпнутые из них и имеющие отношение к фотопроцессам.

К пределу фотодиссоциации  $O_2 \rightarrow 2 O(^3P)$  сходится  $6 \times 3 = 18$  синглетных, триплетных и квинтетных состояний. По крайней мере шесть из них,  $X^3\Sigma_g^-$ ,  $a^1\Delta_g$ ,  $b^1\Sigma_g^+$ ,  $c^1\Sigma_u^-$ ,  $A'(C)^3\Delta_u$ ,  $A^3\Sigma_u^+$ , являются связывающими и обнаружены в эксперименте (рис. 3.10). Поскольку оптические переходы между этими состояниями запрещены, информация по отнесению полос, спектроскопическим константам и временам жизни возбужденных состояний, сходящихся к  $2 O(^3P)$ , пока неполна или не вполне достоверна (см., например, [77, 79, 382] и табл. 3.3). В качестве оценочных

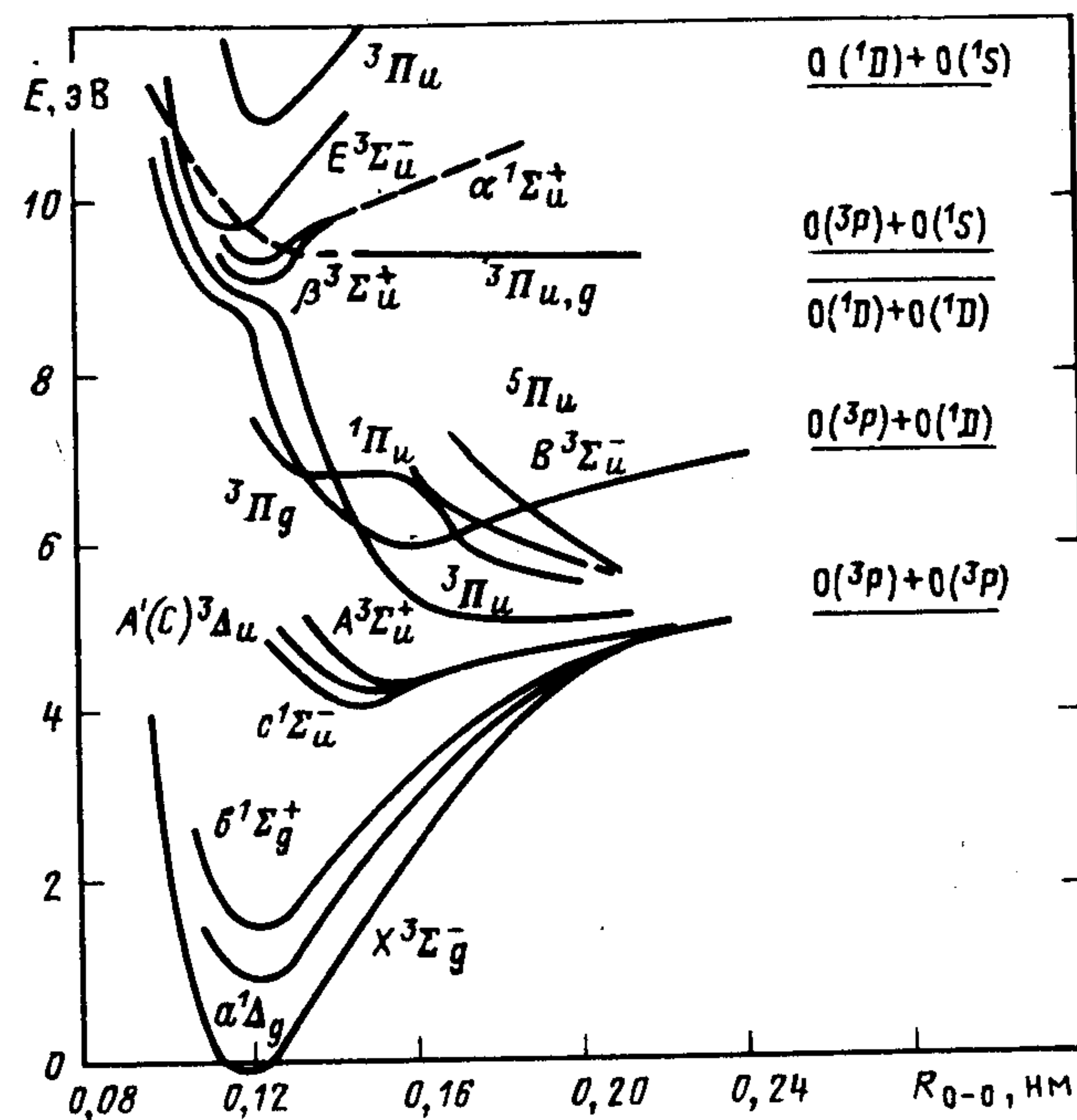


Рис. 3.10. Кривые потенциальной энергии  $O_2$  (по данным [73, 252])

можно использовать силы осциллятора в поглощении из  $X^3\Sigma_g^-$  и радиационные времена состояний  $c$ ,  $A'$ ,  $A$ , полученные в [265]:  $10^7 f = 0,06; 0,32; 1,6; 1/\tau_{\text{рад}} = 0,17; 1; 14,3 \text{ с}^{-1}$  соответственно (см. также [380]). Значения  $f$ ,  $\tau_{\text{рад}}$  для переходов  $A^3\Sigma_u^+$ ,  $1^1\Pi_g \leftrightarrow X^3\Sigma_g^-$  зависят от давления из-за ослабления запрета на оптический переход при столкновениях [249, 296]. Для перехода  $A \leftarrow X$ ,  $\lambda = 232 \text{ нм}$ , например,  $\sigma(\lambda) = 2,24 \cdot 10^{-24} + 1,5 \cdot 10^{-43} [O_2] \text{ см}^2$  (см. [249]). Можно полагать, что подобные закономерности имеют место и в переходах  $c \leftrightarrow X$ ,  $A' \leftrightarrow X$ .

Наиболее точные КПЭ молекулы  $O_2$ , рассчитанные на основании экспериментальных данных, приведены в [192]. Имеется большое число неэмпирических расчетов возбужденных состояний  $O_2$  (см. ссылки в [77, 79, 365, 366]). Точность расчетов низлежащих состояний, особенно если их можно подправить с помощью экспериментальных данных, в последние годы стала удовлетворительной.

Данные о спектрах поглощения  $O_2$  получены во множестве работ; количественный характер они имеют только при



Таблица 3.3. Свойства некоторых состояний  $O_2$  (см. примечания к табл. 3.1)

Состояние ...	$X^3\Sigma_g^-$	$a^1\Delta_g$	$b^1\Sigma_g^+$	$c^1\Sigma_u^-$	$C(A')^3\Delta_u$
$T_e$ , эВ	0	0,9817	1,636	4,098	4,311 [382]
$T_v$ , эВ <sup>a</sup>	0	—	—	—	—
$\omega_e$ , см <sup>-1</sup>	1580,19	{1483}	1432,77	796,96 [382]	814,97 [382]
$\omega_e x_e$ , см <sup>-1</sup>	11,98	{12,19}	14,00	13,54 [382]	13,29 [382]
$B_e$ , см <sup>-1</sup>	1,4456	1,4264	1,4004	0,9187 [382]	0,9204 [382]
$D_0$ , эВ	5,115	4,04	3,391	0,968	0,752 [382]
$R_e$ , нм	0,1517	0,12156	0,12269	0,1543 [382]	0,1529 [382]
$\tau_{ж}$ , с		$5 \cdot 10^3$ , $v=0$	13,3, $v=0$	$\sim 6$	$\sim 1$
$\tau_{рад}$ , с		$5 \cdot 10^3$ , $v=0$	13,3, $v=0$	$\sim 6$	$\sim 1$
Наблюда- емые пе- реходы		$a \leftrightarrow X$ , $\lambda_{00}=1267$ нм, ИК-атмосфер- ные полосы $O_2$	$b \leftrightarrow X$ , $\lambda_{00}=762$ , атмосферные полосы $O_2$	$c \rightarrow a$ , $c \approx X$ , II полосы Герцберга	$C \rightarrow a$ , $C \approx X$ , III полосы Герцберга

Состояние ...	$A^3\Sigma_u^+$	$B^3\Sigma_u^-$	$\{^3\Pi_u\}$	$E^3\Sigma_u^-$
$T_e$ , эВ	4,463 [382]	6,174		{9,90}
$T_v$ , эВ <sup>a</sup>	—	$\sim 8,5$	{ $\sim 8,5$ }	—
$\omega_e$ , см <sup>-1</sup>	803,92 [382]	709,31		{2547}
$\omega_e x_e$ , см <sup>-1</sup>	14,55 [382]	10,65		—
$B_e$ , см <sup>-1</sup>	0,9106	0,819		—
$D_0$ , эВ	0,602 [382]	0,830		—
$R_e$ , нм	0,15197 [382]	0,16043		—
$\tau_{ж}$ , с	0,15+1, $v=0+11$	$<10^{-10}$ , см. п. 3.4.1		—
$\tau_{рад}$ , с	0,15-1, $v=0+11$	$\sim 10^{-8}$ , см. п. 3.4.1		—
Наблюда- емые пе- реходы	$A \leftarrow X$ , $A \rightarrow X$ , $\lambda=254+400$ нм, I полосы Герцберга	$B \leftarrow X$ , полосы Шумана-Рунге	$^3\Pi_u \leftarrow X$ , см. п. 3.4.1	$E \leftarrow X$

Примечание.  $a$  — энергия вертикального перехода из  $X$ , 0.

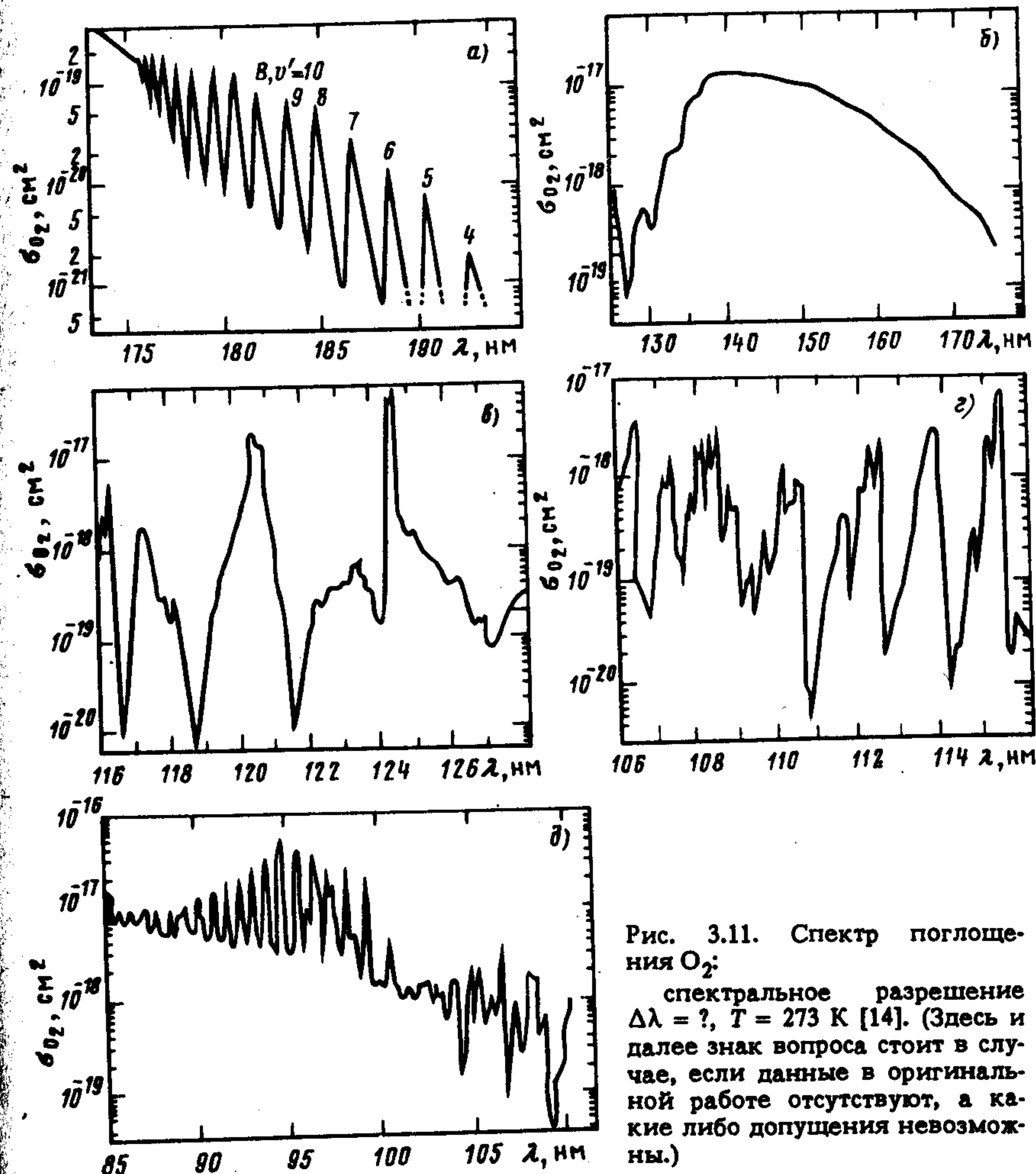


Рис. 3.11. Спектр поглощения  $O_2$ :

спектральное разрешение  $\Delta\lambda = ?$ ,  $T = 273$  К [14]. (Здесь и далее знак вопроса стоит в случае, если данные в оригинальной работе отсутствуют, а какие либо допущения невозможны.)

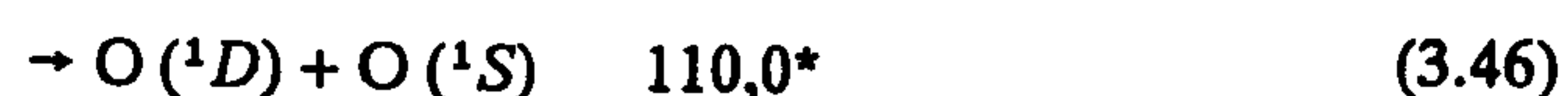
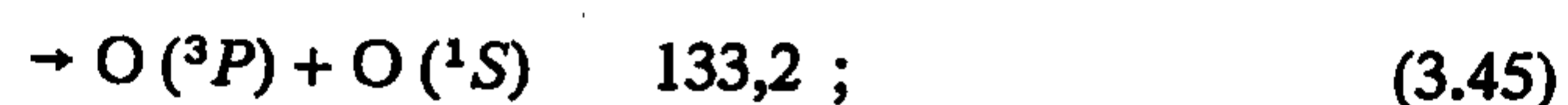
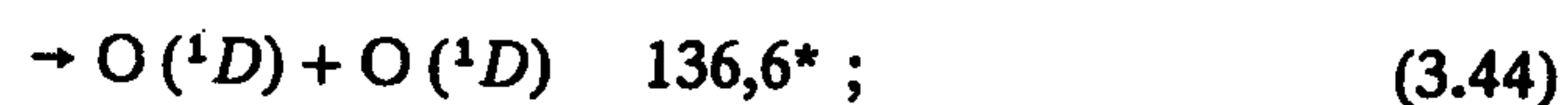
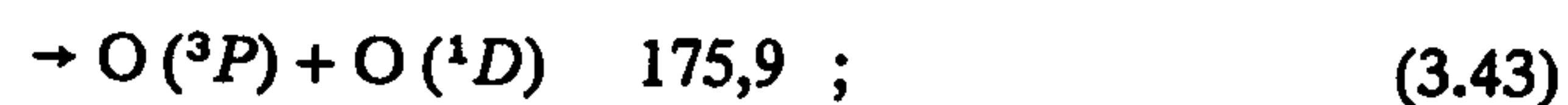
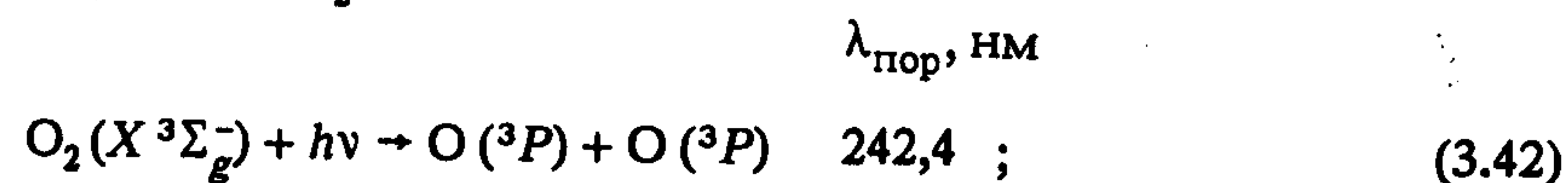
$\lambda < 240$  нм, т. е. начиная с континуума Герцберга I. Сечения поглощения в спектральной области  $\lambda = 240 \div 200$  нм и в провалах между полосами Шумана-Рунге  $\lambda = 200 \div 176$  нм зависят от давления [249, 296], последние — из-за ударного уширения уровней [48, с. 42]. То же самое можно сказать о провале между линиями поглощения при  $\lambda = 121,6$  нм [33, с.354] и, по-видимому, во всей области  $\lambda = 107 \div 122$  нм. Спектром поглощения  $O_2$  в области континуума Шумана-Рунге и вблизи максимума полос в других областях спектров можно пользоваться при любых давлениях (рис. 3.11).



### 3.4.1. Первичные процессы фотолиза O<sub>2</sub>

**Фотолюминесценция [283].** В спектральной области  $\lambda = 176 \div 116$  нм абсолютный квантовый выход люминесценции O<sub>2</sub>  $\Phi_{\text{л}}^{\text{O}_2}(\lambda) < 0,01$  [283]. Можно утверждать (см. ниже), что и в области спектра  $\lambda = 242 \div 176$  нм  $\Phi_{\text{л}}^{\text{O}_2}(\lambda)$  также ничтожно мал. Таким образом, при  $\lambda = 242 \div 116$  нм, по крайней мере, абсолютный квантовый выход фотораспада O<sub>2</sub>  $\Phi_{\text{O}_2}(\lambda) > 0,99$ . При  $\lambda < 116$  нм количественные данные о  $\Phi_{\text{л}}^{\text{O}_2}(\lambda)$  отсутствуют; мы не располагаем данными о ширинах всех вращательных уровней состояний, заселяемых в этой области спектра, позволяющих рассчитывать скорость преддиссоциации.

**Фотораспад.** При энергии фотона ниже  $I_p$  (12,04 эВ,  $\lambda = 102,6$  нм [80]) энергетически возможны следующие процессы фотораспада O<sub>2</sub>:



(\* – запрещены правилом Вигнера).

Спектральная область  $\lambda = 242,4 \div 175,9$  нм [79, 192, 252, 296]. Фотохимические работы, выполненные в области спектра от порога диссоциации O<sub>2</sub> до  $\lambda = 184,9$  нм, очень немногочисленны; полученные в них данные (см., например, [420]) нельзя считать достоверными. Согласно последним спектроскопическим и расчетным данным, квантовый выход фотораспада O<sub>2</sub> в этой области спектра следует считать равным 1. Уровни B,  $v \geq 2$  сильно преддиссоциированы; согласно расчетам, сильно преддиссоциированы и уровни B,  $v=0; 1$  ( $\Delta v_{1/2} = 0,1$  см<sup>-1</sup> [253],  $1/\tau_{\text{ж}} \approx 2 \cdot 10^{10}$  с<sup>-1</sup> [48, с. 41]). Сила осциллятора перехода  $B \rightarrow X f_{B \rightarrow X} = 0,17$  [60], что соответствует коэффициенту Эйнштейна для спектральной области  $\lambda = 200 \div 400$  нм (переход B,  $v' = 0; 1 \rightarrow X, v''$ )  $A_{B \rightarrow X} \approx 10^8$  с<sup>-1</sup>. Следовательно,  $\Phi_{\text{л}}^{\text{O}_2}(\lambda) < 5 \cdot 10^{-3}$ . Континуум в обсуждаемой области спектра обусловлен переходами

$A \leftarrow X, \lambda \approx 240 \div 182$  нм, сечение поглощения не превышает  $10^{-23}$  см<sup>2</sup>, и, по-видимому,  $1^3\Pi_g \leftarrow X, 0, \lambda \approx 122 \div 185$  нм; сечение поглощения не превышает  $2 \cdot 10^{-21}$  см<sup>2</sup> при  $\lambda > 175$  нм [296].

Континуум Шумана-Рунге,  $\lambda = 175,9 \div 133$  нм [60, 69, 296]. Фотохимические исследования (см. [60, 69] и сс.) показывают, что в этой спектральной области имеют место, главным образом, переходы в состояние B  $^3\Sigma_u^-$  и ридберговские, преддиссоциированные состоянием B  $\varphi_{43}(\lambda)$  близок к 1, см. табл. П.1 приложения и рис. 3.12, а]. Возможное отличие  $\varphi_{43}(\lambda)$  от 1 в спектральной области  $\lambda = 136 \div 155$  нм может быть обусловлено слабым переходом  $^3\Pi_u \leftarrow X, 0$ . Фотохимические данные полностью подтверждаются последними расчетами (см. [60, 69, 296] и сс.); сведения о заметной силе осциллятора оптических переходов в состояния, распадающиеся по каналу (3.42), появившиеся в середине 70-х годов (см. [60, 69] и сс.), неверны.

Спектральная область  $\lambda = 133 \div 102,7$  нм [6, 278]. Поглощение O<sub>2</sub> в этой области спектра соответствует переходам в ридберговские состояния, сходящиеся к основным состояниям иона O<sub>2</sub><sup>+</sup> ( $X^2\Pi_g$ ): в области спектра  $\lambda = 133 \div 113$  нм это  $\beta^3\Sigma_u^+, E(B')^3\Sigma_u^-, ^3\Pi_u$  [6]. Основными каналами деградации энергии возбуждения этих состояний является преддиссоциация через валентные состояния, сходящиеся к 2 O(<sup>3</sup>P) и O(<sup>3</sup>P) + O(<sup>1</sup>D), а для состояния E диабатический переход  $E \rightarrow B$  [6] (рис. 3.10).

Как следствие, величины  $\Phi_{\text{O}(^1D)}^{\text{O}_2}(\lambda)$  и  $\Phi_{\text{O}(^3P)}^{\text{O}_2}(\lambda)$  значительно больше, чем  $\Phi_{\text{O}(^1S)}^{\text{O}_2}(\lambda)$  (рис. 3.12);  $\Phi_{\text{л}}^{\text{O}_2}(\lambda) \leq 10^{-2}$  [283]. Большая разница в скорости преддиссоциации ридберговских состояний по каналам (3.42), (3.43), с одной стороны, и (3.45), (3.46), с другой, обусловлена наличием строгого правила отбора для преддиссоциации  $g \leftrightarrow u$  и гетерогенностью преддиссоциации указанных выше ридберговских состояний через валентные состояния, сходящиеся к O(<sup>3</sup>P) + O(<sup>1</sup>S). Запрет на преддиссоциацию этих ридберговских состояний по каналам (3.42), (3.43) значительно слабее (см. пп. 1.2.1, 1.2.8 и [6]).

О диапазоне применимости количественных данных. Диапазоны давлений, в которых применимы данные о  $\varphi_{42}(\lambda), \varphi_{43}(\lambda)$ , представленные в табл. П.1 приложения, определяются нижним пределом скорости преддиссоциации состояний O<sub>2</sub> ( $1/\tau_{\text{ж}} > 10^{11}$  с<sup>-1</sup>) и получены в предположении, что каждое соударение с O<sub>2</sub> приводит к понижению энергии ниже соответствующего предела диссоциации. Для спектральной области  $\lambda =$



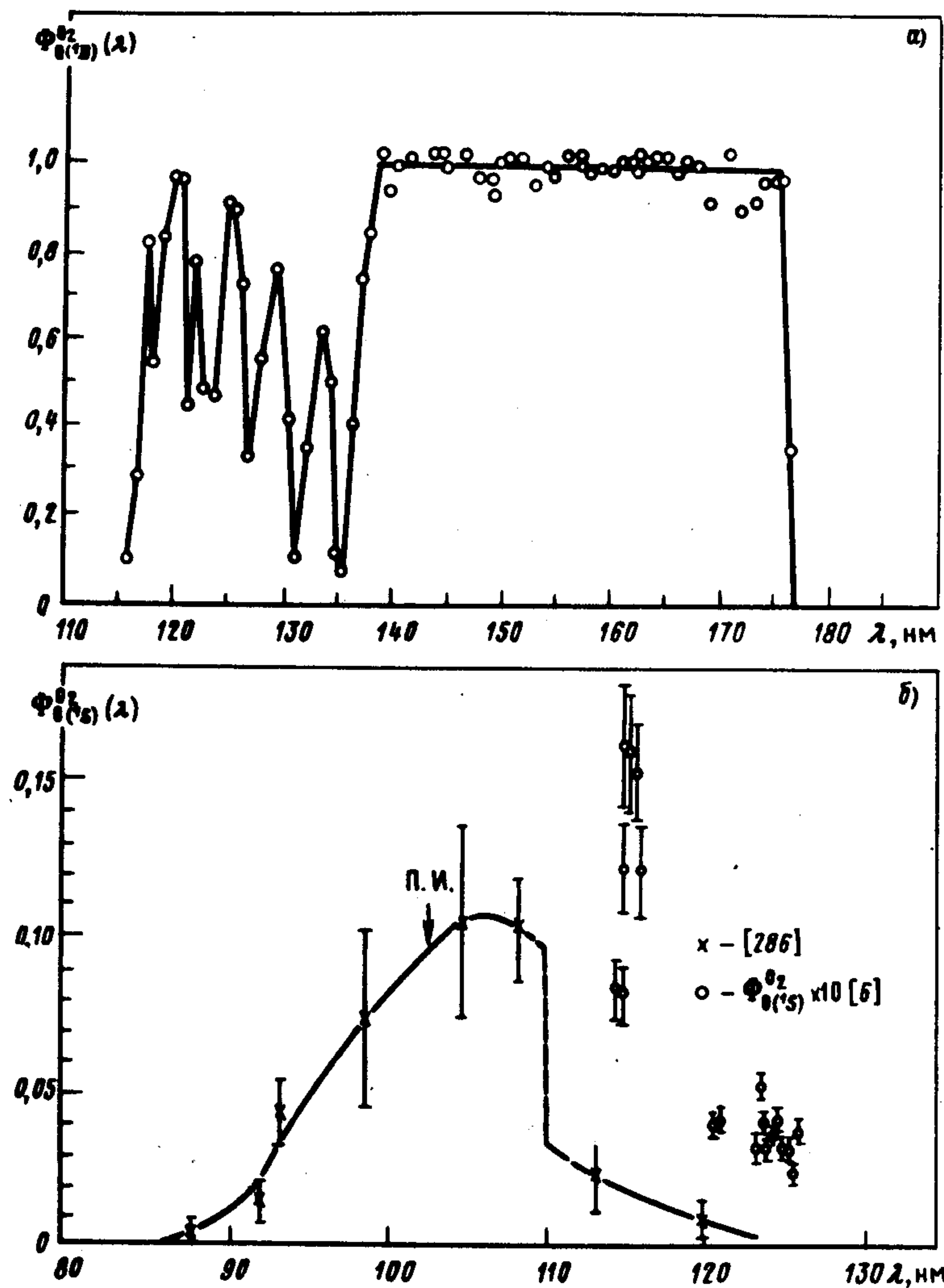


Рис. 3.12. Спектральные зависимости абсолютных квантовых выходов образования  $O(^1D)$  (а) [283] и  $O(^1S)$  (б) [6, 278] при фотолизе  $O_2$ ; спектральное разрешение  $\Delta\lambda = 0,24 \pm 0,4$  нм [283], 0,3 нм [6], ? [278];  $T = 293$  К [6], {293} [278, 283];  $p_{O_2} < 10$  Па [6, 278, 283],  $p_{He} = 1,3 \cdot 10^{-3}$  Па [6];  $\Phi_{O(^1S)}^{O_2}(\lambda)$  получен в предположении, что  $\Phi_{O(^1S)}^{CO_2}(\lambda = 112 \text{ нм}) = 1$  [277]

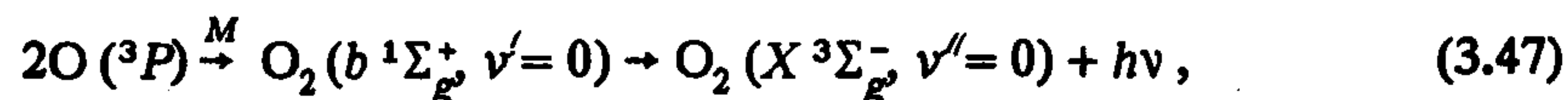
$= 242,4 \pm 175,9$  нм верхняя граница давления  $p_{\max} = 10^5$  Па, возможно, выше; для  $\lambda \approx 175,9 \pm 130$  нм  $p_{\max} = 10^8$  Па, для  $\lambda \approx 130 \pm 87$  нм она неизвестна, поскольку неизвестна скорость преддиссоциации. Для оценки  $p$  здесь можно использовать значения радиационных времен жизни состояний, полученных по силам осциллятора переходов (если они известны), или данные, приведенные в оригинальных работах. Поскольку преддиссоциация состояния  $B$  в значительной степени гетерогенна (см. [252, 253]), применять данные для  $\lambda > 175,9$  нм при  $T < 293$  К опасно.

### 3.4.2. Рекомбинация с излучением атомов кислорода

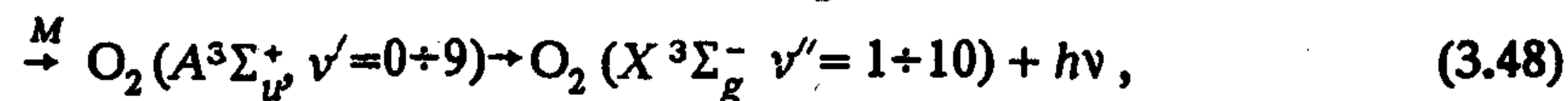
Экспериментальные данные имеются только по рекомбинации с излучением атомов  $O(^3P)$ .

Хемилюминесценция при рекомбинации  $O(^3P)$  [73, 313, 327, 380, 438, 439]. Кинетические данные по этим процессам в лучшем случае можно считать полуколичественными, поскольку  $k_{\text{хл}}(\lambda)$  для них не измерены (исключение – [327]). Не исследовано также влияние на  $k_{\text{хл}}(\lambda)$  условий эксперимента.

Как уже отмечалось, из 17 электронно-возбужденных состояний, сходящихся к  $2 O(^3P)$ , пять являются связывающими и могут с заметной вероятностью заселяться при столкновении двух атомов  $O(^3P)$  при температурах, близких к 300 К. Кинетические данные имеются только для двух процессов [313, 438, 439]:



$\lambda \approx 762$  нм, атмосферные полосы  $O_2$ ;



$\lambda = 254 \pm 400$  нм, полосы Герцберга I.

В послесвечении  $O_2$  наблюдались также переходы  $c, v'=0 \rightarrow X, v''=6+13$ ;  $C, v'=0 \rightarrow X, v''=8+14$ ;  $C, v'=0 \rightarrow a, v''=4+8$  [380].

Механизм реакций (3.47), (3.48) не установлен, сведения о нем и константы скорости этих реакций, приведенные в [438, 439] (см. табл. П.2 приложения), нуждаются в проверке (см. [73]).

Можно полагать (см. п. 2.2.3 и рис. 3.10), что вслед за рекомбинацией атомов  $O(^3P)$  должна иметь место конкуренция процессов электронной дезактивации, радиационных переходов и колебательной релаксации. Колебательная релаксация по группам состояний, характерная для триплетных состояний  $N_2$ , в  $O_2$  может протекать с малой скоростью из-за запретов на столкно-



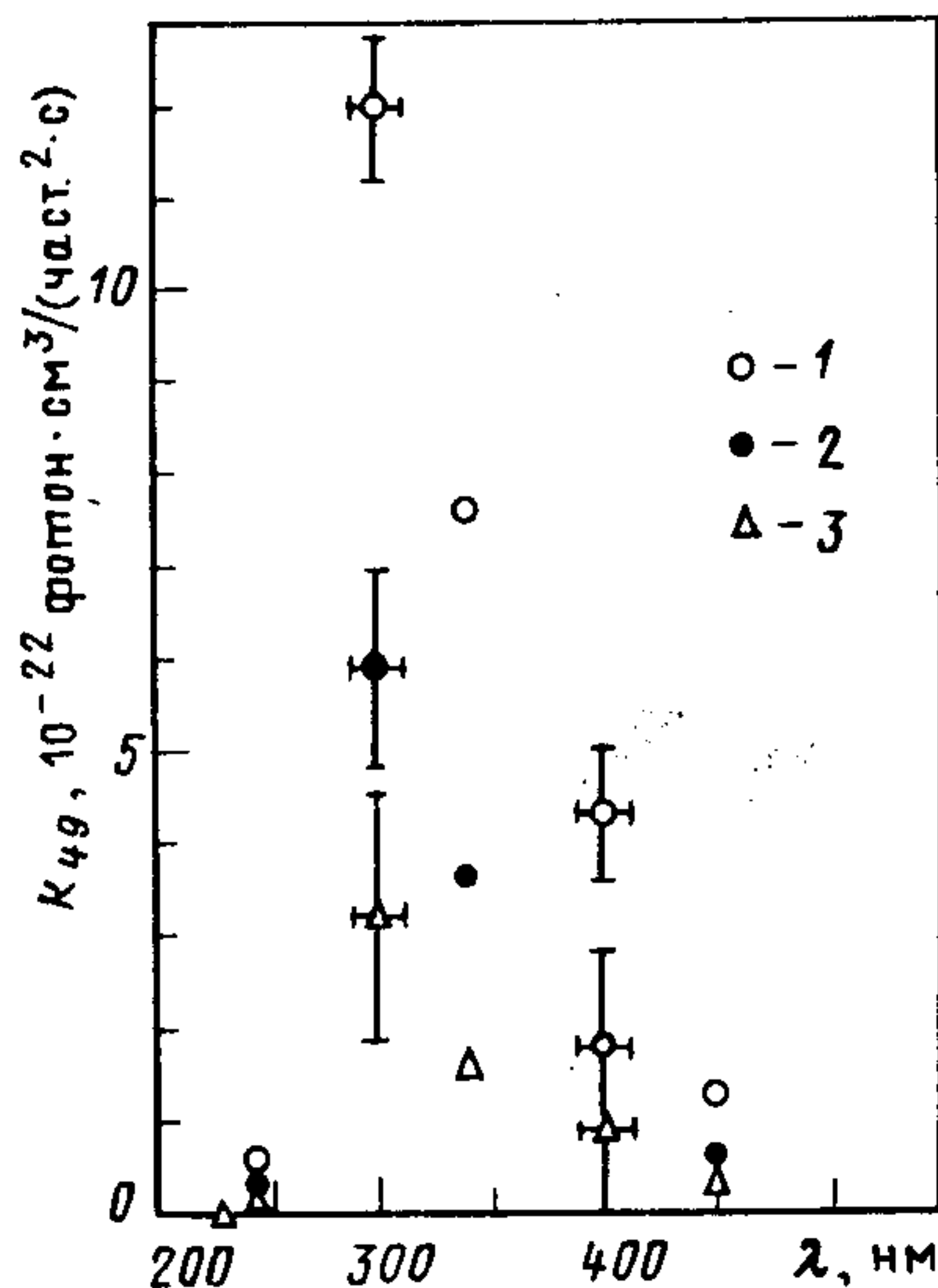


Рис. 3.13. Спектральная зависимость константы скорости рекомбинации с излучением атомов  $O(^3P)$  при высоких температурах;  $p_M = 5 \cdot 10^4 + 2 \cdot 10^5$  Па,  $M = Ar$  (99–82%),  $O_2$  (1–18%) [327]:

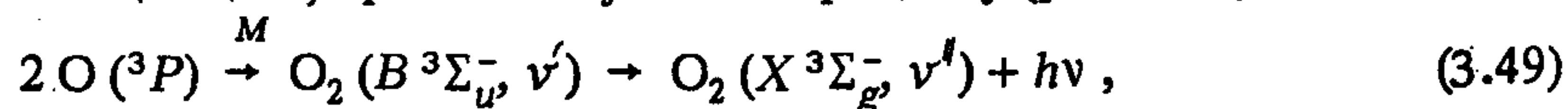
1 –  $T = 3371$  К; 2 –  $T = 3030$  К; 3 –  $T = 2632$  К

вительное замешивание  $\Delta S = 0$  (см. п. 2.2.3). Об этом свидетельствуют и низкие константы скорости дезактивации  $O_2(a, 0; b, 0)$  [48, с. 220].

Могут иметь место, однако, процессы, подобные реакции (3.27) в  $N_2$ . Влияние столкновительных процессов должно быть очень велико из-за больших радиационных времен жизни  $O_2(A, A', c, b, a; v)$  (см. п. 3.4.1).

В послесвечении  $O_2$  уровни  $b, v; a, v$  не обнаружены (см. [380] и сс.). Поскольку данные о константах скорости столкновительных процессов отсутствуют, а радиационные времена жизни обсуждаемых состояний велики, получить достоверные оценки констант скорости хемилюминесценции и указать диапазон их применимости не представляется возможным. В качестве приближенных данных можно использовать значения  $k_{47}, k_{48}$  для  $p_M > 40, 133$  гПа, приведенные в табл. П.2 приложения; данные о  $k_{47}, k_{48}$ , приведенные в [438, 439], недостоверны (см. [73]).

Авторы [327] при высоких температурах наблюдали хемилюминесценцию, приписанную ими процессу (рис. 3.13)

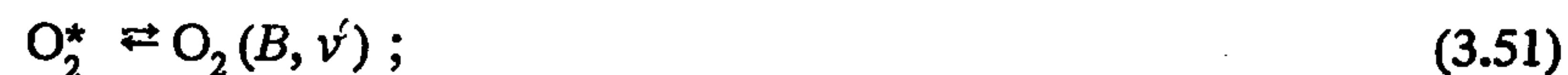


$\lambda = 230 \div 450$  нм, полосы Шумана–Рунге.

Предложенный в [327] механизм этого процесса – трехчастичная рекомбинация с излучением, представляется неверным, поскольку скорость спонтанной преддиссоциации  $B, v = 0; 1$  при

условиях эксперимента [327] много больше скорости индуцированной столкновениями преддиссоциации [состояние  $B$  не коррелирует с  $2 O(^3P)$ , см. рис. 3.10].

По-видимому, наблюдаемый в [327] процесс – инверсная преддиссоциация



или даже инверсная диссоциация [реакции (3.50), (3.53)], для  $O_2^* \neq O_2(X, v)$ :



Последнее предположение является следствием малости предэкспоненциального множителя  $A_{49} = 1,8 \cdot 10^{-18}$  фотон·см<sup>3</sup>/(част.<sup>2</sup>·с) [327]. Он слишком мал для реакций (3.50)–(3.52) [см. п. 2.2.2 и формулу (2.47)]:

$$A_{49}^{\text{расч}} \approx \frac{k_{50}}{k_{-50}} \frac{k_{51}}{k_{-51}} k_{52} \approx \frac{1}{27} \frac{3 \cdot 10^{-10}}{2 \cdot 10^{12}} \cdot 10^8 \approx 5 \cdot 10^{-16} \quad (3.54)$$

[в фотон·см<sup>3</sup>/(част.<sup>3</sup>·с), см. п. 3.3.1]. Больше экспериментальному  $A_{49}$  соответствует сила осциллятора порядка  $10^{-3} - 10^{-4}$ , характерная для переходов  $^3\Pi_u(^3\Pi_g?) \rightarrow X$  (см. [60] и сс.).

**Хемилюминесценция в реакциях с участием  $O(^1D)$ ,  $O(^1S)$ .** Оценим вначале константу скорости рекомбинации с излучением атомов  $O(^1D)$  и  $O(^3P)$ . К этому пределу сходится  $2 \times 9 = 18$  синглетных и триплетных состояний; из них, по-видимому, только 2–3 связанные, а в поглощении из  $X^3\Sigma_g^-$  проявляется только состояние  $B$ . Поэтому в излучении в реакции  $O(^1D) + O(^3P)$  в ВУФ-области спектра должны проявляться только переходы  $B, v' \rightarrow X, v''$ . Все вращательные уровни состояния  $B$  преддиссоциированы (см. п. 3.4.1), и радиационный переход (3.52) с верхних колебательных уровней  $B, v$ , заселяемых при рекомбинации  $O(^1D)$  и  $O(^3P)$ , должен конкурировать с быстрой реакцией (3.51)  $k_{52} \approx 10^8 \text{ с}^{-1} \ll k_{51} \approx 10^{11} \div 10^{12} \text{ с}^{-1}$ . Поэтому хемилюминесценция при рекомбинации  $O(^1D)$  и  $O(^3P)$  через состояние  $B$  должна быть инверсной диссоциацией, осложненной преддиссоциацией:





$$a k_{55} \approx \frac{1}{30} \frac{3 \cdot 10^{-10}}{2 \cdot 10^{12}} \cdot 10^8 = 5 \cdot 10^{-16} \text{ фотон} \cdot \text{см}^3 / (\text{част.}^2 \cdot \text{с}).$$

Все остальные триплетные состояния, сходящиеся к  $O(^3P) + O(^1D)$  и  $O(^1S) + O(^3P)$ , отталкивательные, некоторые синглетные, сходящиеся к  $2 O(^1D)$ ,  $O(^1D) + O(^1S)$ , — связанные [365]. Силы осциллятора переходов из этих состояний, так же как и из состояния В в другие, отличные от Х, неизвестны. Поэтому оценить константы скорости рекомбинации с излучением через них невозможно. Поскольку скорости преддиссоциации связанных состояний, сходящихся к  $O(^1D) + O(^3P)$ , по-видимому, велики (см. КПЭ в [365, 366]), механизм хемилюминесценции через эти состояния должен быть идентичен механизму реакции (3.55). То же самое, по-видимому, можно сказать и о рекомбинации с излучением других фрагментов  $O_2$ ; трехчастичная рекомбинация с излучением маловероятна.

### 3.5. ИОД, $I_2$

#### 3.5.1. Общий обзор

Исследованию фотопоглощения и люминесценции  $I_2$  посвящены сотни работ; фотораспад  $I_2$  изучен гораздо хуже, хемилюминесценция при рекомбинации атомов иода практически не исследована. Свойства возбужденных состояний  $I_2$  исследованы относительно полно. Поскольку между молекулами галогенов есть много общего, фотопроцессы в  $I_2$  рассмотрим подробнее. Напомним, что общие закономерности спектроскопии триплетных состояний в случае большого спин-орбитального взаимодействия рассмотрены в п. 1.2.2.

Конфигурация основного состояния всех галогенов — ...  $(np \sigma_g)^2 (np \pi_u)^4 (np \pi_g)^4 (np \sigma_u^*)^0$  —  $2440 X^1\Sigma_g^+ (O_g^+)$  в терминах  $\Lambda$ -S-связи и связи С, тип I, тип II;  $n=2, 3, 4, 5$  для  $X = F, Cl, Br, I$  соответственно. Первые возбужденные состояния галогенов образуются переводом одного или двух  $\sigma_g, \pi_u, \pi_g$  электронов на разрыхляющую  $np \sigma_u^*$ -орбиталь. Принято поэтому конфигурацию основного состояния  $X_2$  обозначить  $2440^1\Sigma_g^+ (0^+)$ , а конфигурацию возбужденных  $n_1 n_2 n_3 n_4$ , где  $\sum_i n_i = 10$ . Все известные валентные состояния  $I_2$  коррелируют с атомами I ( $5p^5 2P_J$ ). Десять состояний, семь из которых обнаружены в эксперименте, плюс  $O_u^-, 2_g, 3_u$ , коррелируют с  $2 I (^2P_{3/2}) (I)$ , десять состояний, четыре из кото-

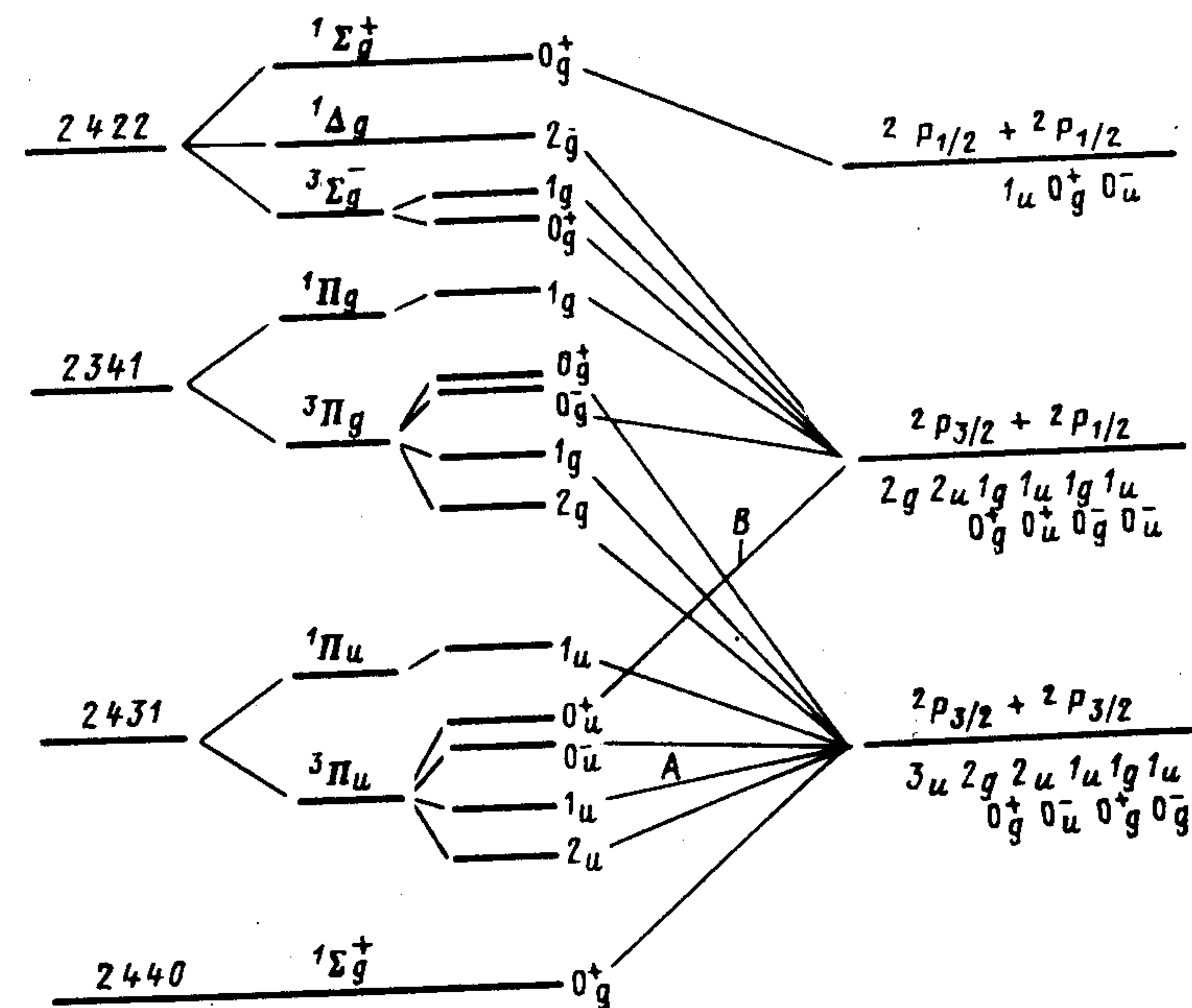


Рис. 3.14. Корреляционные диаграммы для нижних валентных состояний галогенов  $X_2$  и продуктов их диссоциации

рых обнаружены в эксперименте плюс  $O_g^-, O_u^-, 1_g, 1_g, 1_u, 2_g$ , — с  $I + I_2 (^2P_{1/2}) (I^*)$ , три состояния — с  $2 I^*$  (рис. 3.14). Практически все эти состояния, за исключением, может быть,  $O_g^+$  и  $1_u$ , сходящихся к  $I + I^*$ , — слабосвязанные ( $D_0 \approx 0,01 \div 0,04$  эВ) или связывающие (см. табл. 3.4 и рис. 3.15). Расположенные выше ионно-парные, сходящиеся к  $I^- (^1S) + I + (^3P_{2,1,0}; ^1D; ^1S)$ , и, по-видимому, все ридберговские состояния — связанные. Отметим, что состояния других галогенов, аналогичные связанным в  $I_2$ , также связывающие; исключение составляют некоторые состояния  $F_2$ .

Поглощение в ближней ВУФ-области спектра  $\lambda = 205 \div 170$  нм определяют ионно-парные состояния. Связывающие силы в этих состояниях почти чисто кулоновские и примерно пропорциональны  $e^2 / R_{I-I}^2$  — ( $e$  — заряд электрона). Поэтому КПЭ ионно-парных состояний, сходящихся, по крайней мере, к  $I^- (^1S) + I^+ (^3P_2; ^3P_{1,0})$ , очень похожи ( $D_0 = 3,8 \div 3,9$  эВ,  $\omega_e = 95 \div 107$  см;  $R_e \approx 0,36$  нм) и как бы собраны в два "кластера" или "яруса" по шесть состояний (табл. 3.4 и рис. 3.15). Ионно-парные состояния,



Таблица 3.4. Свойства некоторых состояний  $^{127}\text{I}_2$  (см. примечания к табл. 3.1, 3.3)

Конфигурация	2440	2431 [323]	2341 [323]
Тип симметрии	$X 0^+ (^1\Sigma^+)$	$A' 2_u (^3\Pi)$	$0_u^- (^3\Pi)$
$T_e, \text{эВ}$	0	1,245 [367] ~1,7 [323]	1,51 [426] ~2,3 [323]
$E_v, \text{эВ}$	0	106,07 [403a]	20,5 [436]
$\omega_e, \text{см}^{-1}$	214,50	0,813 [403a]	0,29 [426]
$\omega_e x_e, \text{см}^{-1}$	0,615	2,837 [403a]	—
$B_e, 10^{-2} \text{см}^{-1}$	3,737	{ 0,30 } [403a]	0,123 [426]
$D_0, \text{эВ}$	1,542	I + I	0,036
Пределы диссоциации <sup>a</sup>	←		→
Характер состояния <sup>b</sup>	C	C	CC
$R_e, \text{нм}$	0,267	0,306 [403a]	0,42 [423]
$\tau_{ж}, \text{с}$		~ $6 \cdot 10^{-3}$ [406]	—
$\tau_{рад}, \text{с}$		~ $6 \cdot 10^{-3}$ [406]	—
Наблюдаемые переходы		$D' \rightarrow A',$ рис. 3.19	$g O_u^- \rightarrow O_u^-$ $B \rightarrow a$ [140]

Конфигурация	2431 [323]	2422 [323]	2431 [323]	2341 [244]	2332 [404]
Тип симметрии	$1_u (^3\Pi)$	$a' 0^+ (^3\Sigma^-)$ [323]	$B 0^+ (^3\Pi)$	$0^+ (^3\Pi)$ [323]	$2_u (^3\Delta)$
$T_e, \text{эВ}$	1,53	1,525 [140]	1,955	2,39 [244]	2,45 [404]
$E_v, \text{эВ}$	2,49	~3,9 [323]	2,37 [323]	~4,1 [323]	~5,3 [323]
$\omega_e, \text{см}$	19,9 [405]	17,686 [140]	125,70	64,4 [244]	—
$\omega_e x_e, \text{см}$	—	0,428 [140]	0,764	1,23 [244]	—
$B_e, 10^{-2} \text{см}$	—	1,233 [244]	2,904	—	—
$D_0, \text{эВ}$	0,02 [405]	0,016	0,538	0,103 [244]	0,037 [404]
Предел диссоциации	←	I + I	→	I+I*	→

Характер состояния	CC	CC	C	CC [363]	CC [404]
$R_e, \text{нм}$	0,37 [405]	0,4641 [140]	0,302	0,365 [244]	0,425 [404]
$\tau_{ж}, \text{с}$	—	—	См. рис. 3.17 и п. 3.5.2	—	—
$\tau_{рад}, \text{с}$	—	—	См. рис. 3.17 и п. 3.5.2	—	—
Наблюдаемые переходы	$1_u \leftarrow X$	$\{D' \rightarrow a'\},$ см. п. 3.5.2	$B \leftarrow \beta, E, f$ $B \leftrightarrow X,$ см. рис. 3.16, табл. 3.5	$F \rightarrow 0_g^+$ [244]	$\{D' \rightarrow 2_u\}$
ды		$B \rightarrow a'$ [140]			

Конфигурация	1441 [323]	—	1432 [426]	2242 [342]	1441 [323]	2242 [342]
Тип симметрии	$C 1_u (^3\Sigma^+)$	$0_g^+ 0_u^-, 1_u$	$D' 2_g$	$\beta 1_g (^3\Sigma^-)$	$D 0_u^+$	$E 0^+ (^3\Sigma^-)$
$T_e, \text{эВ}$	—	—	5,01 [426]	5,061 [426]	5,086 [402]	5,134 [342]
$E_v, \text{эВ}$	4,6 [323]	—	7,4 [323]	7,1 [323]	6,7 [323]	7,0 [323]
$\omega_e, \text{см}$	—	—	104,0 [426]	105,0 [342]	95,66 [402]	101,318 [342]
$\omega_e x_e, \text{см}$	—	—	0,21 [426]	0,226 [342]	0,134 [402]	0,196 [342]
$B_e, 10^{-2} \text{см}$	—	—	2,020 [426]	2,096 [110]	2,069 [402]	1,9976 [342]
$D_0, \text{эВ}$	—	—	3,94 [426]	3,89 [426]	3,86 [402]	3,82 [342]
Пределы диссоциации	I + I*	I* + I*	I- ( $^1S$ ) + I* ( $^3P_2$ )		I- ( $^1S$ ) + I* ( $^3P_2$ )	
Характер состояния	{0} [364]	CC [364]	C	C	C	C
$R_e, \text{нм}$	—	—	0,361 [426]	0,361 [426]	0,358 [402]	0,364 [342]
$\tau_{ж}, \text{с}$	—	—	$6,7 \cdot 10^{-9}$ [406]	{ $12 \cdot 10^{-9}$ } [135] { $(6+8) \cdot 10^{-9}$ } [260a]	$15,5 \cdot 10^{-9}$ [406]	{ $28 \cdot 10^{-9}$ } [135]
$\tau_{рад}, \text{с}$	—	—	—	—	—	—



Конфигурация	1441 [323]	1432 [426]	2242 [342]	1441 [323]	2242 [342]
Наблюдаемые переходы	$C \leftrightarrow X$ , $\lambda_{\text{max}} \approx 270$ нм [323]	$D' \rightarrow A'$ , $\lambda_{\text{max}} \approx 345$ нм, $D' \rightarrow 2$ , $\lambda_{\text{max}} \approx 505$ нм	$\{\beta \rightarrow B\}$	$D \leftrightarrow X$ , см. рис. 3.19 и п. 3.5.2	$E \leftrightarrow B$ , $\lambda_{\text{люм}} \approx 430$ нм
Конфигурация	2332 [323]	1432 [110]	2332 [426]	1441 [323]	1441 [246]
Тип симметрии	$\{\gamma 1_u\}$	$\{\delta 2_u\}$	$fO_u^+$ ( $^3\Pi$ )	$G1_g$	$F0_u^+$
$T_e$ , эВ	5,16 [426]	5,18 [426]	5,83 [110]	5,85 [110]	5,835 [426]
$E_B$ , эВ	—	—	—	—	—
$\omega_e$ , см $^{-1}$	95,0 [426]	100,02 [426]	104,18 [110]	96,0 [110]	105,7 [426]
$\omega_e x_e$ , см $^{-1}$	0,22 [426]	0,13 [426]	0,213 [110]	0,36 [110]	0,5 [426]
$B_e$ , $10^{-2}$ см $^{-1}$	1,97 [426]	—	2,080 [110]	2,054 [110]	—
$D_0$ , эВ	3,79 [426]	3,77 [426]	3,91	3,89	3,99 [426]
Пределы диссоциации	$I^- (^1S) + I^* (^3P_2)$	$I^- (^1S) + I^* (^3P)$	$I^- (^1S) + I^* (^3P_1)$	$I^- (^1S) + I^* (^3P_1)$	$I^- (^1S) + I^* (^1D)$
Характер состояния	C	C	C	C	C
$R_e$ , нм	0,368 [426]	{0,4} [426]	0,357 [110]	0,359 [110]	0,361 [426]
$\tau_{ж}$ , с	{ $8 \cdot 10^{-9}$ } [260a]	{ $15 \cdot 10^{-9}$ } [260a]	—	—	—
$\tau_{\text{рад}}$ , с	—	—	—	—	—
Наблюдаемые переходы	$\{\gamma \leftrightarrow X\}$	—	$f \leftrightarrow B$ , $\lambda_{\text{люм}} \approx 345$ нм	$F \leftrightarrow X$ , $\lambda_{\text{люм}} \approx 270$ нм	$g \rightarrow 0_u^- (^3\Pi)$ , $\lambda_{\text{люм}} \approx 283$ нм
				$B \rightarrow 1_u$ , $\lambda_{\text{max}} \approx 277$ нм	$F' \leftrightarrow X$

Примечание. а — адиабатические; б — С — связанные, СС — слабосвязанные, О — отгалкивающие.

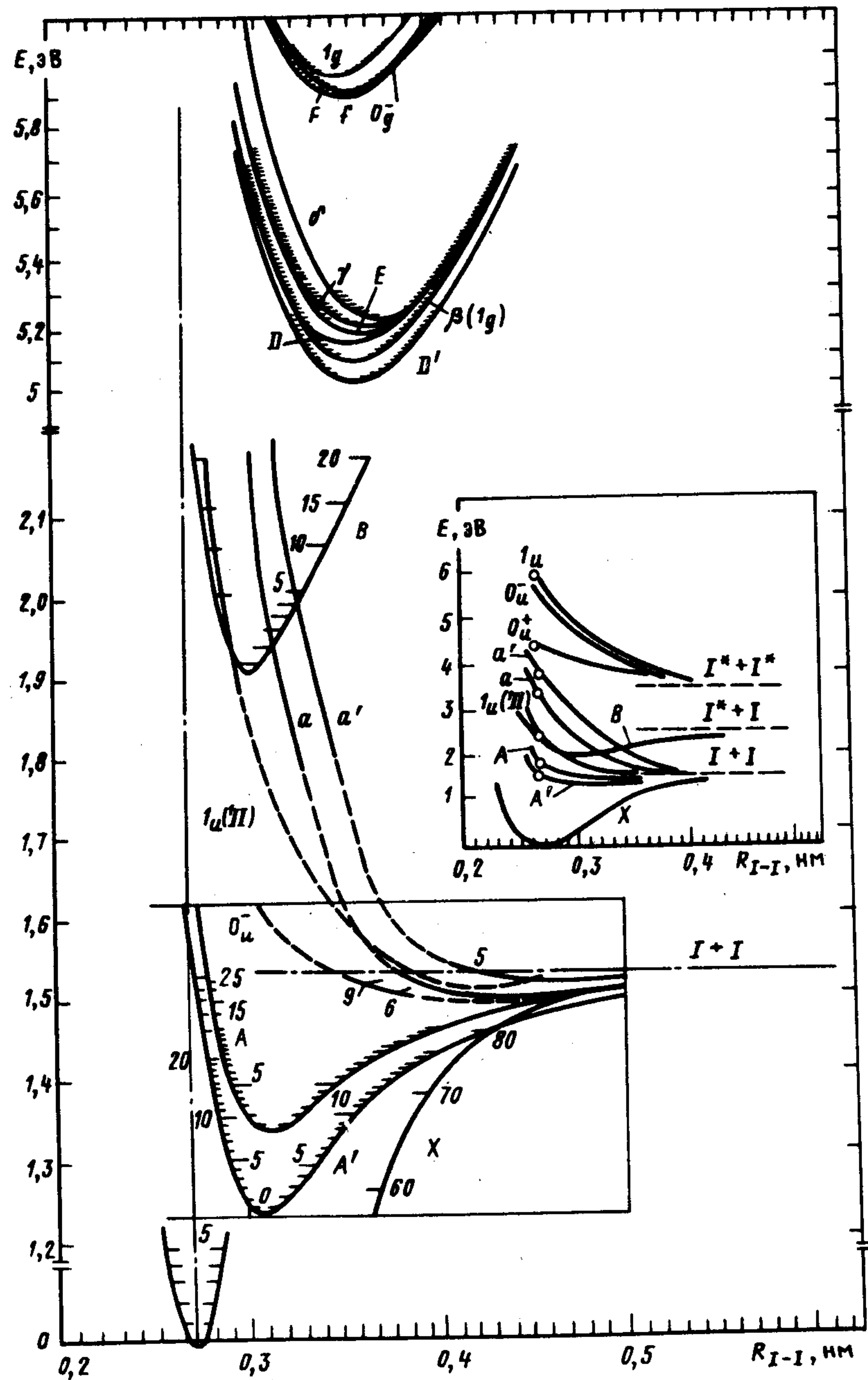


Рис. 3.15. Кривые потенциальной энергии  $I_2$  (по данным [246, 405, 426])



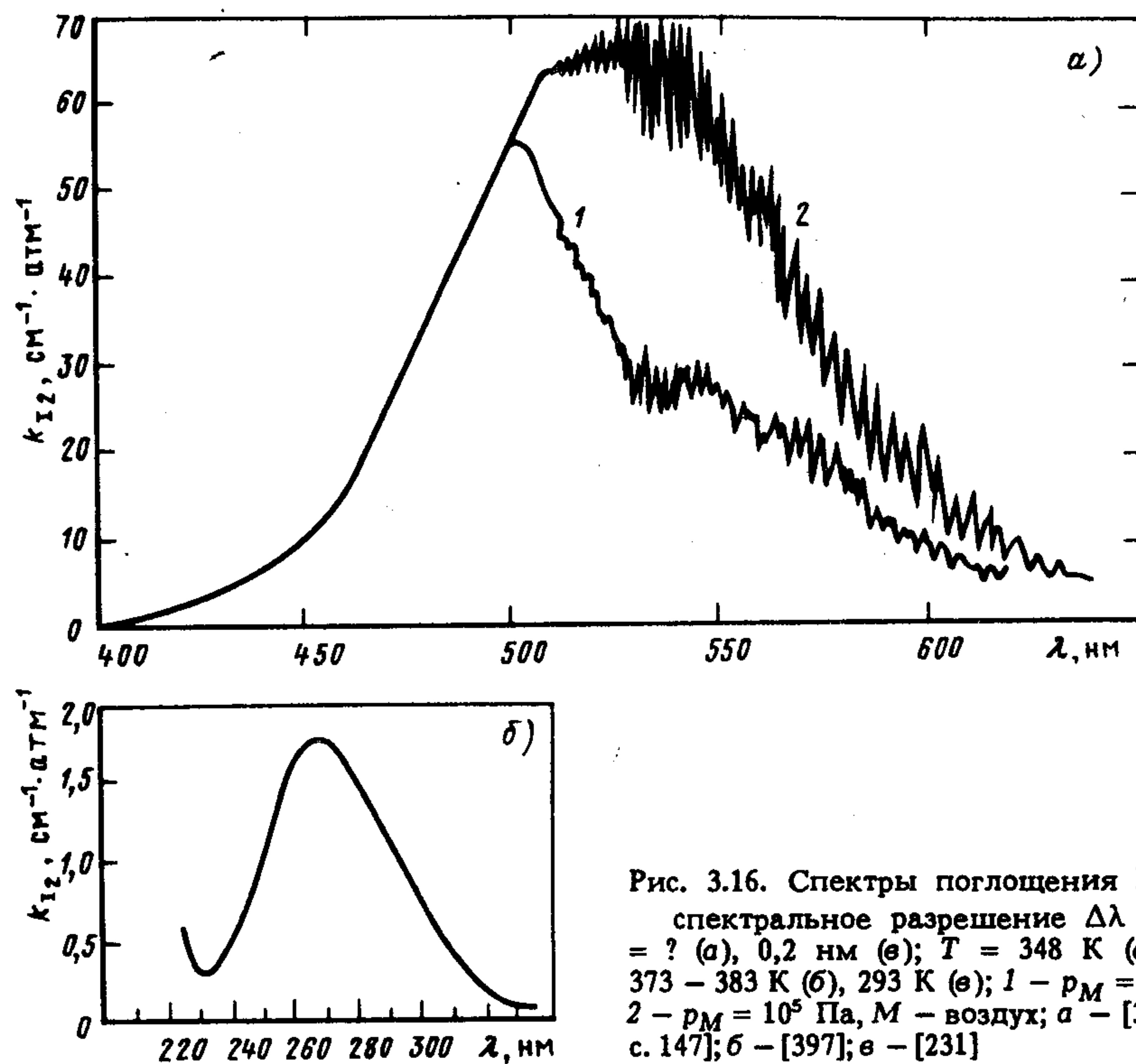


Рис. 3.16. Спектры поглощения  $I_2$ : спектральное разрешение  $\Delta\lambda = ?$  (а), 0,2 нм (б);  $T = 348$  К (а), 373 – 383 К (б), 293 К (в); 1 –  $p_M = 0$ ; 2 –  $p_M = 10^5$  Па, М – воздух; а – [36, с. 147]; б – [397]; в – [231]

сходящиеся к  $I^- (^1S) + I^+ (^1D)$  [шесть состояний –  $O_{g,u}^+$ ;  $1_{g,u}$ ;  $2_{g,u}$  и  $I^- (^1S) + I^+ (^1S)$ ], исследованы гораздо хуже (см. ниже).

В спектральной области  $\lambda = 176 \div 132$  нм наряду с переходами в ионно-парные состояния и состояния неустановленного характера наблюдаются переходы в ридберговские состояния. Обнаружено пять ридберговских серий, сходящихся к  $I_2^+ (243 \ ^2P_{3/2g})$  и  $243 \ ^2P_{1/2g}) - [^2P_{3/2g}]_c n\sigma_u \Pi_u, [^2P_{1/2g}]_c n\sigma_u \Pi_u$  и т. д. Эти состояния описываются в рамках  $\Omega$ – $\omega$ -связи (см. п. 1.2.2).

Многие КПЭ  $I_2$  известны очень точно из анализа оптических переходов в поглощении и, главным образом, в излучении ( $XO_g^+$ ,  $A'2_u$ ,  $A1_u$ ,  $0_u^- (^3\Pi)$ ,  $B0_u^+$ ,  $2_u (^3\Delta)$ ,  $D'2_g$ ,  $\beta1_g$ ,  $D0_u^+$ ,  $E0_g^+$ ,  $\gamma1_u$ ,  $\sigma2_u$ ,  $f0_g^+$ ,  $F0_u^+$ ,  $g0_g^-$ ,  $G1_g$ ,  $F'0_u^+$ ). Для них построены кривые РКР или кривые Риттнера (приближенные КПЭ для ионно-парных состояний) [110]. КПЭ состояний  $a1_g$ ,  $a'0_g^+$ ,  $1_u (^1\Pi)$ , сходящихся к  $2I$ , получены на основании данных о преддиссоциации  $B0_u^+$  (см. ниже) и расчетов. Ясно, что состояния одинаковых типов симметрии, ридберговские и ионно-парные, должны сильно взаимодействовать

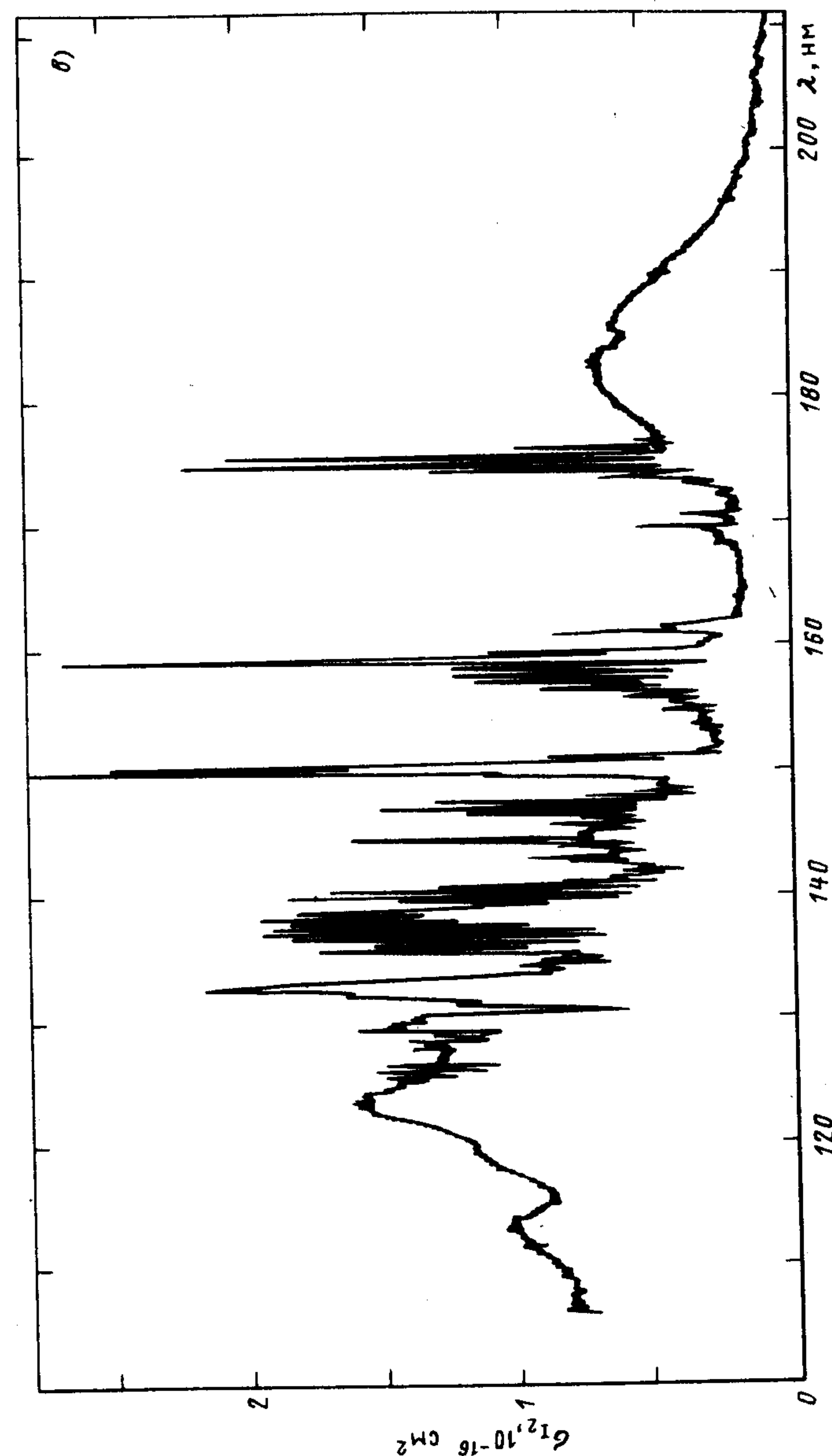


Рис. 3.16



и отталкиваться. Вследствие этого, а также большой плотности состояний в  $I_2$  картина расположения КПЭ  $I_2$  должна носить еще более сложный характер, чем  $Cl_2$  (см. рис. 3.25, б). По-видимому, запрещенные пересечения лежат вне франк-кондоновской зоны перехода из  $X, 0$ , и в отличие от  $Cl_2$ , они не проявляются.

Точность полуэмпирических расчетов возбужденных состояний  $I_2$  в области  $R < 0,7$  нм, в том числе в области вертикальных переходов из  $X 0_g^+$ , невелика; расхождение с экспериментальными данными доходит до 1 эВ (см., например, [364, 401] и сс.).

Представленными в литературе количественными данными о спектрах поглощения  $I_2$  можно пользоваться в спектральной области  $\lambda = 500 \div 205$  нм, где осуществляются переходы в отталкивательные состояния; впрочем, спектры при  $\lambda = 400 \div 325$  нм нам неизвестны. Спектр поглощения при переходах в связанные состояния  $A 1_u$ ,  $B 0_u^+$  и ионно-парные представляет собой резкие линии, сечение поглощения определяется спектральным разрешением прибора и при очень высоком разрешении сильно занижается. Закон Бугера–Ламберта–Бера (см. п. 1.2.4) соблюдается здесь только при больших давлениях буферного газа, приводящего к ударному уширению линий поглощения; при этом происходит кажущееся увеличение сечения поглощения [7]. Из-за большого различия  $R_e$  основного и ионно-парных состояний оптический переход из  $X 0_g^+$  в последние осуществляется на верхние колебательные уровни. Эти спектры разрешаются только при большой дисперсии спектральных приборов; при умеренном ( $\geq 0,1$  нм) разрешении спектр поглощения представляет собой здесь квазиконтинуум (рис. 3.16). Данные о сечениях поглощения в ионно-парные состояния очень противоречивы (см. обзор в [231, 406]); причина обсуждена выше.

Из-за малости колебательного кванта  $X 0_g^+$  спектры поглощения  $I_2$  очень сильно зависят от температуры. Переходы с уровней  $X, v = 1, 2, 3$  (их относительная заселенность составляет 23, 8 и 3% соответственно при  $T = 300$  К) наблюдаются уже при комнатной температуре (см., например, [323, 406]).

Для  $I_2$  и других галогенов, а также интергалогенов характерно следующее обстоятельство: параллельные переходы ( $\Delta\Lambda$  или  $\Delta\Omega = 0$ ) значительно более интенсивны, чем перпендикулярные ( $\Delta\Lambda$  или  $\Delta\Omega = 1$ ); естественно, относительная сила синглет–синглетных и синглет–триплетных переходов зависит от силы С–О-взаимодействия.

### 3.5.2. Первичные процессы фотолиза $I_2$

При энергии фотона, меньшей  $I_p$  (9,38 эВ,  $\lambda = 131,9$  нм [418]), энергетически возможны следующие процессы фотораспада  $I_2$ :

	$\lambda_{\text{пор}}, \text{ нм}$	
$I_2 (X 0_g^+) + h\nu \rightarrow I + I$	803,8 ;	(3.56)
$\rightarrow I + I^*$	498,9 ;	(3.57)
$\rightarrow I^* + I^*$	361,7 ;	(3.58)
$\rightarrow I + I (5p^4 6s^4 P_{5/2})$	149,08 ;	(3.59)
$\rightarrow I + I (6s^2 P_{3/2})$	145,51 ;	(3.60)
$\rightarrow I^- + I^+ (^3P_2)$	139,0 ;	(3.61)
$\rightarrow I + I (6s^2 P_{1/2})$	136,35 ;	(3.62)
$\rightarrow I + I (6s^4 P_{3/2})$	134,65 ;	(3.63)
$\rightarrow I^* + I (5p^4 6s^4 P_{5/2})$	133,92 ;	(3.64)

Процессы фотораспада  $I_2$  исследованы очень плохо. Достоверные количественные сведения о них имеются только для спектральной области  $\lambda$ , равной  $500 \div 400$  и 266 нм; во многих других областях спектра о процессах фотораспада можно судить только на основании энергетических соображений и, если они есть, скудных данных о квантовых выходах люминесценции.

Спектральная область  $\lambda > 803,8$  нм,  $E < 1,54$  эВ [406]. Слабое поглощение в этой области спектра обусловлено, главным образом, переходами на уровни  $A, v$ ; переходы на уровни  $A', v$  слабее. Количественными данными о фотопроцессах в этой области спектра мы не располагаем; сечения поглощения неизвестны, имеются только грубые оценки  $\tau_{\text{рад}}^A = 200 \div 450$  мкс и  $\tau_{\text{рад}}^{A'} = 6 \div 12$  мс (см. [406] и сс.). Энергия возбуждения этих состояний может деградировать только путем излучения фотона и столкновительно – в процессах вращательной релаксации, колебательной релаксации, возможно, по комплексу состояний  $A, A', X$  (см. рис. 3.15 и п. 2.2.3), а также дезактивации. На высоких  $A', v$  и, по-видимому,  $A, v$ , близких к порогу диссоциации, наблюдается индуцированная столкновениями диссоциация этих состояний,  $k_{\text{дисс}}^{\text{He}} = 10^{-14}$  см<sup>3</sup>/с для  $A', v = 10 \div 15$  [406]. Дезактивация  $A', v$  при столкновении с  $I_2$  протекает с большой скоростью,  $k_{\text{дез}} \approx 4 \cdot 10^{-10}$  см<sup>3</sup>/с, по-видимому, посредством образования комплекса ( $I_2^* \dots I_2$ ) [406]. Количественные данные о столкновительных процессах имеются только усредненные для специфических



кого распределения по  $A', \nu$ , образующегося в оптическом переходе  $D' \rightarrow A'$  (см. ниже) [406]. Квантовый выход люминесценции с уровней  $A', \nu = 10 \div 15$  должен быть очень мал,

$$\Phi_{\text{л}}^{A', \nu} \approx (1 + 4 \cdot 10^{-10} [I_2] \cdot 10^{-2})^{-1}; \quad (3.65)$$

с уровней  $A, \nu$ , по-видимому, раз в 30 выше.

Спектральная область  $\lambda = 803,8 \div 498,9$  нм,  $E = 1,54 \div 2,48$  эВ. В спектральной области  $\lambda = 803,8 \div 634$  нм (если рассматривать только переходы с  $X, 0$ ) главным фотопроцессом должен быть переход в отталкивательную часть  $A$ -состояния, сопровождающийся его диссоциацией на  $2I$ .

Фотопроцессы от  $\lambda = 634$  нм (переход  $B, \nu' \leftarrow X, 0$ ) до порога диссоциации  $I_2 (B)$  исключительно сложны. Здесь наблюдаются оптический переход на отталкивательную часть  $I_2 (A)$ , а ближе к  $\lambda = 500$  нм и  $I_2 (1_u (^1\Pi))$  (табл. 3.5), а также на уровни  $B, \nu$ . Последние распадаются оптически,  $B, \nu' \rightarrow X, \nu''$ , испытывают спонтанную преддиссоциацию через состояние  $1_u$  (кориолисову и сверхтонкую, а при наличии магнитного поля – магнитную), при наличии электрического поля – штарковскую через  $a1_g, a' 0_g^+$  (см. п. 1.2.8), а также индуцированную соударениями с  $M$  преддиссоциацию через состояния  $a, a'$  и колебательно-вращательную релаксацию (см. п. 2.2.3). Рассмотрим эти процессы более подробно, поскольку они важны и в других молекулах галогенов и интергалогенидов.

Оптические переходы [403]. Скорость радиационного распада  $B, \nu$  почти линейно зависит от значения  $E_{B, \nu}$  (рис. 3.17); для  $B, \nu = 0 \div 70$  эту зависимость можно представить в виде ( $\text{с}^{-1}$ ):

$$1/\tau_{\text{рад}}^{B, \nu} = 1,2 \cdot 10^6 - 230 E_{B, \nu}. \quad (3.66)$$

Точности экспериментальных, а тем более расчетных данных по  $\tau_{\text{рад}}^{B, \nu}$  невелики, так что (3.66) и  $(\tau_{\text{рад}}^{B, \nu})^{-1}$  в пределах погрешностей их измерений совпадают.

Спонтанная преддиссоциация [120, 123, 157, 346, 405, 422, 423]. Малое значение вращательной постоянной  $I_2 (X) (B_e = 0,037 \text{ см}^{-1} [79])$  приводит при умеренных температурах к заселению высоких вращательных уровней  $X, 0$ , вплоть до  $J'' = 125$  при  $T = 300$  К. Соответственно из-за правила отбора для ЭКВ переходов  $\Delta J = 0; \pm 1$  [48, с. 69] заселяются высокие  $J$  состояния  $B, \nu$ . Это могло бы привести к большой скорости гироскопической преддиссоциации  $B, \nu$  через  $1_u (^1\Pi)$ , если бы  $k_\nu$  не была

Таблица 3.5. Сечения поглощения  $I_2$  полные ( $\sigma_{I_2}(\lambda)$ ) и парциальные, соответствующие переходам в состоянии

$1_u (^1\Pi) (\sigma_{1u}^{I_2}(\lambda)), B (\sigma_B^{I_2}(\lambda))$  и  $A (\sigma_A^{I_2}(\lambda))$ , абсолютные квантовые выходы образования атомов

$I^* (\Phi_{I^*}^{I_2}(\lambda))$  при фотоллизе  $I_2 (\varphi_{I_2} \rightarrow 0)$ ,  $T = (380 \pm 3) \text{ К}$ . Погрешность не более 12%. По данным [403] (см. п. 3.5.2)

$\lambda, \text{ нм}$	420	430	440	450	460	470	480	490	500	510	520	530	540
$\sigma_{I_2}(\lambda), 10^{-19} \text{ см}^2$	0,48	0,86	1,67	3,02	5,27	8,44	12,4	17,3	21,9	27,1	28,8	30,9	27,5
$\sigma_{1u}^{I_2}(\lambda), 10^{-19} \text{ см}^2$	0,26	0,64	1,32	2,33	3,55	4,85	5,84	6,42	6,38	5,88	5,00	4,05	3,09
$\sigma_B^{I_2}(\lambda), 10^{-19} \text{ см}^2$	~0,21	0,20	0,35	0,69	1,72	3,60	6,61	10,9	15,5	21,2	25,3	26,9	24,4
$\sigma_A^{I_2}(\lambda), 10^{-19} \text{ см}^2$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,34
$\Phi_{I^*}^{I_2}(\lambda)$	0,4	0,23	0,21	0,23	0,33	0,43	0,53	0,63	0,71	—	—	—	—
$\lambda, \text{ нм}$	550	560	570	580	590	600	610	620	630	640	650	660	670
$\sigma_{I_2}(\lambda), 10^{-19} \text{ см}^2$	22,9	19,3	13,0	8,56	6,65	5,92	2,71	2,98	1,80	1,75	1,76	1,73	1,60
$\sigma_{1u}^{I_2}(\lambda), 10^{-19} \text{ см}^2$	2,25	1,57	1,06	0,70	0,45	0,28	0,17	0,06	0,03	0,02	—	—	—
$\sigma_B^{I_2}(\lambda), 10^{-19} \text{ см}^2$	20,6	17,6	11,8	7,60	5,81	1,80	1,95	0,63	0,45	0,34	0,23	—	—
$\sigma_A^{I_2}(\lambda), 10^{-19} \text{ см}^2$	0,61	1,1	1,8	2,7	4,0	5,5	7,3	9,1	11,0	12,7	14,0	15,0	15,5



$\lambda$ , нм	680	690	700	710	720	740	760	780	900
$\sigma_{I_2}(\lambda)$ , $10^{-19}$ см <sup>2</sup>	1,59	1,53	1,46	1,32	1,18	0,72	0,64	0,47	0,32
$\sigma_{I_2}^{I_u}(\lambda)$ , $10^{-19}$ см <sup>2</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\sigma_B^{I_2}(\lambda)$ , $10^{-19}$ см	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\sigma_A^{I_2}(\lambda)$ , $10^{20}$ см <sup>2</sup>	15,5	15,0	14,2	13,1	11,9	9,1	6,6	4,5	2,9

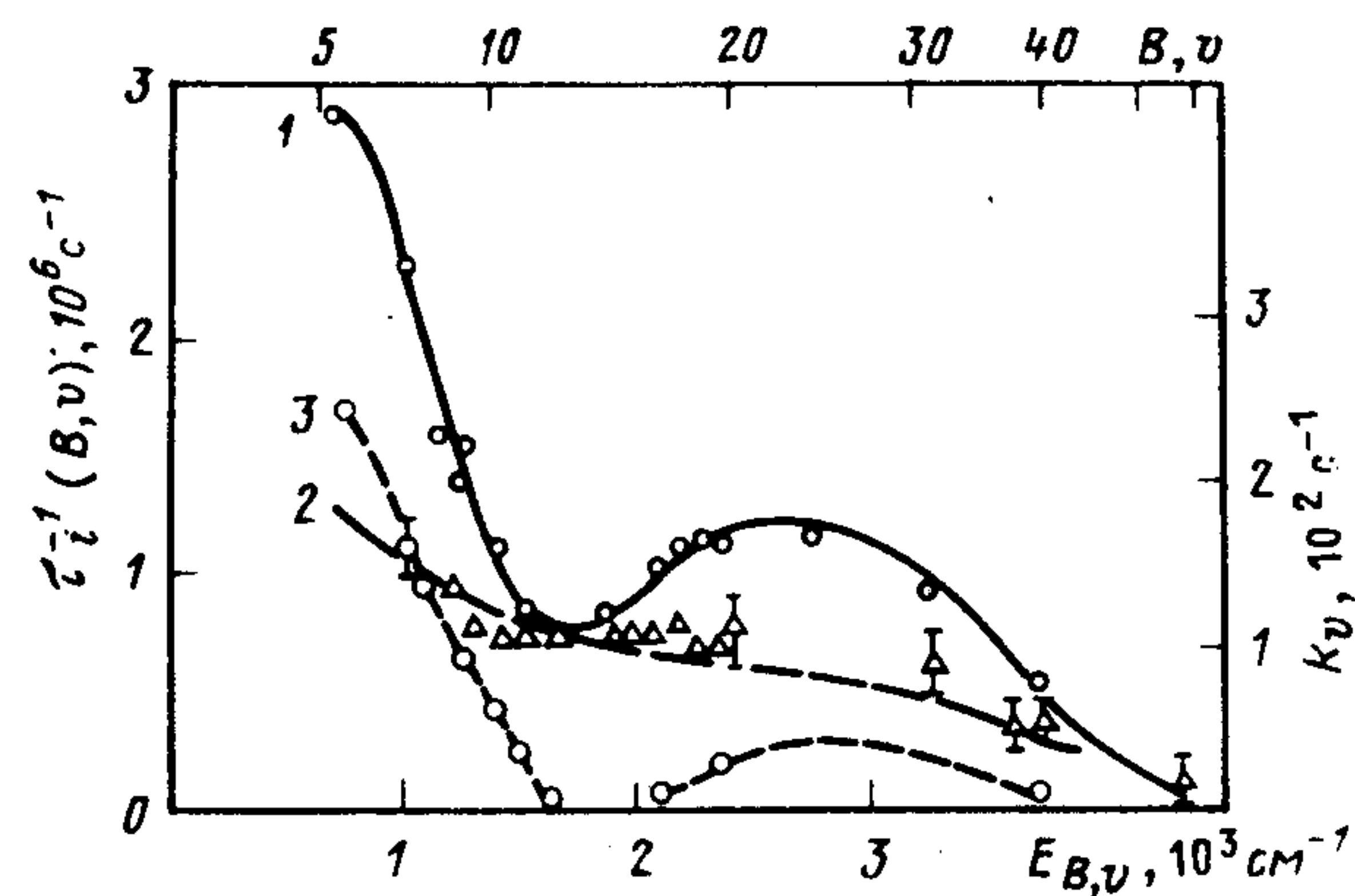


Рис. 3.17. Скорость спонтанного распада уровней, полная для  $I_2$  ( $B, v, J = 0$ ) (1) и радиационная (2), и константа гироскопической преддиссоциации для уровней  $I_2$  ( $B, v$ ) (3) (по данным [123, 403])

столь мала (см. п. 1.2.8 и рис. 3.17). Основным каналом преддиссоциации  $B, v$  является сверхтонкая преддиссоциация.

Поскольку в оптическом переходе  $B, v', J' \leftrightarrow X, v'', J''$  имеют место переходы с различных  $X, v'', J''$  и соотношения их вероятности очень сильно зависят от температуры, для расчета  $\varphi_{56}(\lambda)$  и  $\Phi_{\text{л}}^{B, v}$  часто могут быть полезны сведения о зависимости  $\tau_{\text{рад}}^{B, v}$ , скорости сверхтонкой преддиссоциации, усредненной для всех компонентов сверхтонкой структуры и полученной при  $J' \rightarrow 0$ , а также о константе гироскопической преддиссоциации  $k_v$  (рис. 3.17). Постоянство отношения скоростей сверхтонкой и гироскопической (при  $J' = \text{const}$ ) преддиссоциаций (см. п. 1.2.8) позволяет оценить их вклад в общую скорость преддиссоциации при разных температурах. При  $T = 300$  К (среднее значение  $J'' = 80$ ) скорость гироскопической преддиссоциации не должна составлять более одной трети полной скорости преддиссоциации и одной пятой полной скорости спонтанного распада  $B, v$ . На рис. 3.18 представлена зависимость  $\varphi_{56}(\lambda)$ . Она может быть использована в качестве оценочной при облучении  $I_2$  источником света с достаточно широкой полосой, приводящем к заселению одного или нескольких колебательных уровней. Для узкополосных источников света эта зависимость, естественно, не годится. Зависимость  $\varphi_{56}(\lambda)$  можно рассчитать и в этом случае, пользуясь значениями скорости сверхтонкой преддиссоциации  $2/\tau_{\text{с.т.л}} = \Gamma_{\text{с.т.л}}$  и  $k_v$ , приведенными на рис. 3.17, или точными значениями пара-



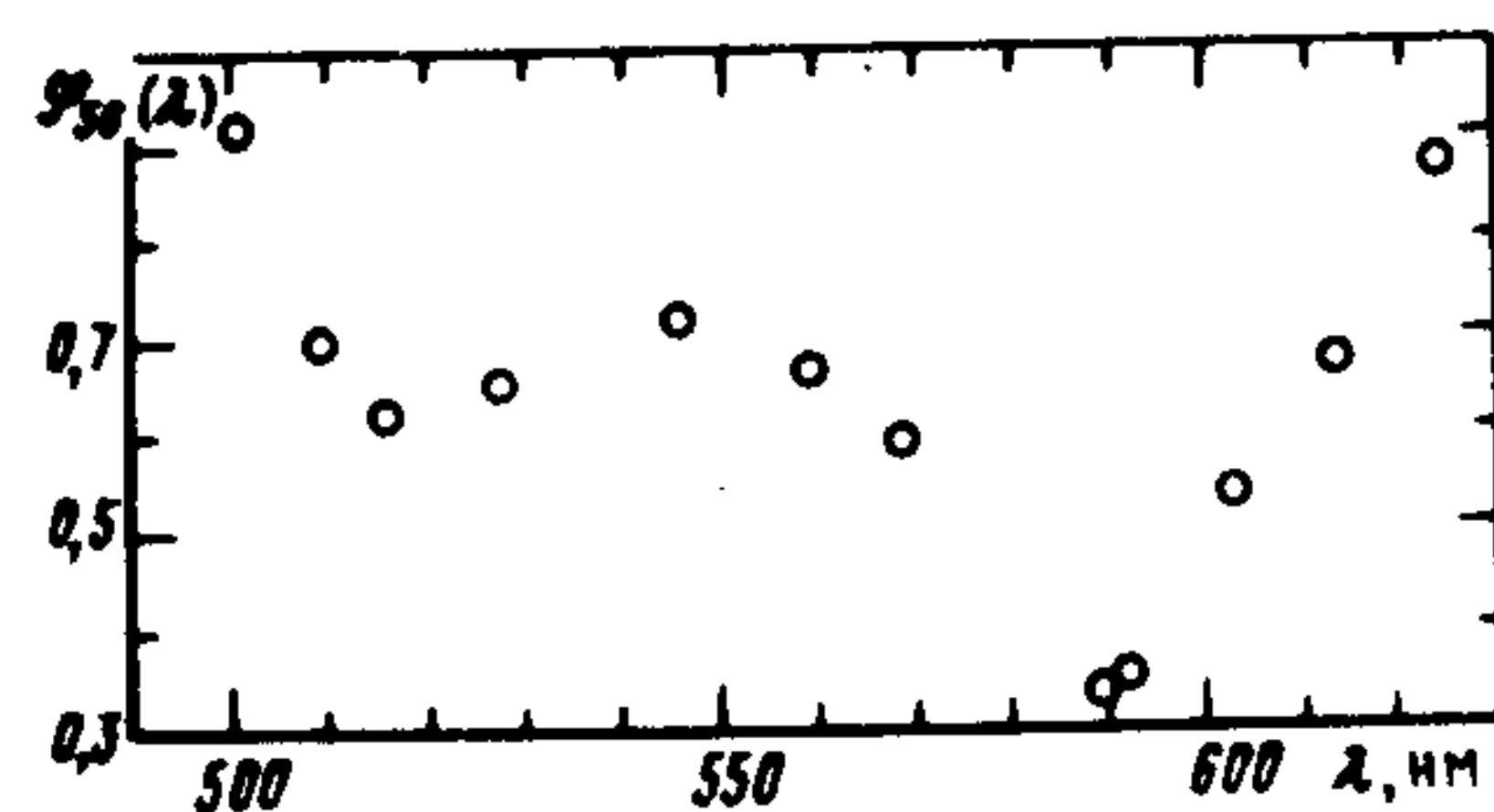


Рис. 3.18. Зависимость  $\phi_{56}(\lambda)$  ( $T=293$ ),  $p_{N_2} < 50$  Па,  $p_{I_2} < 2$  Па [120] (см. п. 3.5.2)

метров, определяющих скорость этих процессов; к сожалению, они известны для малого числа уровней (см. п. 1.2.8 и сс.).

Магнитная преддиссоциация [422–424]. Скорость этого процесса качественно имеет такую же зависимость от  $\nu$ , как и  $k_{\nu}$ , поскольку этот процесс также обусловлен взаимодействием  $B, \nu$  и  $1_u$  ( $^1\Pi$ ). Максимальная скорость магнитной преддиссоциации наблюдается на  $B, 5$ ; поле в  $H = 0,5$  Тл тушит люминесценцию на этом уровне наполовину.

Штарковская преддиссоциация [157]. Скорость штарковской преддиссоциации  $B, \nu$ ,  $s^{-1}$ ,

$$1/\tau_{\text{штарк}}^{B,\nu} = \beta E^2 \quad (3.67)$$

( $E$  – напряженность электрического поля, В/см). Коэффициент штарковской преддиссоциации [ $cm^2/(V^2 \cdot s)$ ] имеет вид осциллирующей функции  $\nu$  с максимумами при  $\nu = 3, 8, 12, 16, 21$  (для  $J=50$ ). Положение максимумов и вид функции зависят от значения  $J$ . Такое поведение  $\beta$  ( $\nu$ ) определяется зависимостью ФФК состояний  $B, \nu$  и  $a1_g$ , в частности фазой колебательных волновых функций [157]. Влияние состояния  $a0_g^+$  на штарковскую преддиссоциацию  $B, \nu$  гораздо слабее [405]. Значение  $\beta$  не превышает  $80 cm^2/(kB^2 \cdot s)$  ( $\nu=12$ ), т. е.  $1/\tau_{\text{штарк}}^{B,\nu} < 10^6 s^{-1}$  при  $E < 112$  кВ/см (ср. с данными на рис. 3.17).

Столкновительные процессы [368, 386, 388]. Скорость столкновительных процессов с участием  $B, \nu$  велика (см. обзор [388]). Наблюдаются процессы дезактивации, колебательной, вращательной релаксации:



Для  $M = I_2$   $k_{68}^{I_2} = 4 \cdot 10^{-10} cm^3/s$  и слабо зависит от  $\nu$ . Скорость колебательной релаксации значительно ниже,  $k_{69} = 3 \cdot 10^{-11} cm^2/s$ ;  $k_{70}^{I_2} \approx 10^{-9} cm^3/s$  (велика она и для других  $M$  [388]).

Для  $M = He$  скорости процессов (3.68), (3.69) падают с уменьшением  $\nu$ , однако падение  $k_{68}$  быстрее:  $k_{68}^{He} = 10^{-9} (\nu = 50) \div < 5 \cdot 10^{-12} (\nu=6)$ ;  $k_{69}^{He} = 1,5 \cdot 10^{-10} (\nu=30) \div 3 \cdot 10^{-11} (\nu=6)$ .

О механизме процессов (3.68), (3.69). Общепринято, что реакция (3.68) – индуцированная столкновениями преддиссоциация  $B, \nu$ . Подтверждением этому является увеличение скорости образования атомов  $I$  при фотолизе  $I_2$  в этой области спектра и при увеличении  $[M]$ . Измерения  $\Phi_1^{I_2}(\lambda)$ , насколько нам известно, при этом не производились. Если  $M$  – легкий инертный газ, преддиссоциация является единственно реально возможным процессом деградации энергии возбуждения  $B, \nu$  при столкновении с  $M$ . Если же  $M = Xe, Kr$ , многоатомная молекула или  $I_2$ , то, в принципе, возможны и другие процессы переноса энергии – дезактивация посредством образования долгоживущего комплекса или  $E-\nu$ ,  $J$ -перенос (см. п. 2.2.3), так что утверждать, что при  $k_{68}[M] \gg 1/\tau_{\text{ж}} B, \nu \phi_{56}(\lambda) \rightarrow 1$  пока нельзя.

Индуцированная при столкновении с  $M$  преддиссоциация вызывается наведенным соударением электрическим полем. Оператор возмущения может быть получен так же, как и для ван-дер-ваальсова взаимодействия с помощью классической теории взаимодействия двух зарядов; сечение столкновительной преддиссоциации

$$\sigma_{c,л}^2 \sim \mu^{1/2} I \alpha / R_c^3, \quad (3.71)$$

где  $\mu$  – приведенная масса ( $I_2 \dots M$ );  $I$  – потенциал ионизации;  $\alpha$  – поляризуемость  $M$ ;  $R_c = (1/2)(\sigma_M + \sigma_{I_2})$  – половина суммы газикинетических диаметров  $I_2$  и  $M$  [368]. Столкновительная преддиссоциация должна вызываться взаимодействием состояний  $B, \nu$  с отталкивательными частями состояний  $a$  и  $a'$ ; взаимодействие состояний  $B, \nu'$  и  $1_u$  значительно слабее: при  $B, \nu' = 5$ , где ФФК перекрывания этих состояний максимален (см. рис. 3.15, 3.17), скорость реакции (3.68) минимальна. Осцилляция  $k_{68} = f(\nu)$  в соответствии с осцилляцией ФФК перекрывания  $B, \nu$  и  $a1_g$  не проявляется (см. данные в [388]).

Скорость колебательной релаксации при изменении массы релаксанта  $M$  достигает максимума при значениях  $\mu$ , обеспечивающих примерное равенство времени столкновения и периода колебаний. Именно в этом случае вероятность  $V-T$ -переноса максимальна и очень велика: для  $M = CO_2, SO_2$ , например,  $k_{69} = 3 \cdot 10^{-10} cm^3/s \approx k_{т,к}$  [386] (см. п. 2.2.3).



Спектральная область  $\lambda = 498,8 \div 420$  нм,  $E = 2,48 \div 2,95$  эВ [403]. Здесь наблюдаются переходы в отталкивательные части состояний  $1_u$  и  $B$ , сопровождающиеся их диссоциацией. Спектральные зависимости парциальных сечений поглощения и  $\Phi_{\text{р}}^{I_2}(\lambda)$  представлены в табл. 3.5.

Спектральная область  $\lambda = 420 \div 205$  нм,  $E = 2,95 \div 6,05$  эВ [144, 323, 397]. Поглощение в этой области спектра может быть обусловлено переходами в отталкивательные части нечетных ( $u$ ) валентных состояний, сходящихся к  $I + I^*$  [ $1441\ 1_u$  ( $^3\Sigma_u^+$ );  $2332\ 1_u$ ] и  $2\ I^*$  [ $2332\ 1_u$  ( $^3\Delta_u$ )]. Интенсивность этих переходов очень мала, поскольку перпендикулярные переходы в галогенах малоинтенсивны; кроме того, переходы в два последних состояния – двухэлектронные. Коэффициенты поглощения малы еще и потому, что разница в энергии вертикальных переходов и энергии состояний фрагментов, к которым сходятся КПЭ, велики. Следовательно, КПЭ идут круто, спектр поглощения широк, и при фиксированной силе осциллятора коэффициент поглощения мал.

Полагают, что очень широкая и очень слабая полоса с  $\lambda_{\text{max}} \approx 270$  нм (см. рис. 3.16) обусловлена оптическим переходом  $1441\ 1_u \leftarrow X, v''$  [323]. Это подтверждается результатами исследования углового распределения продуктов фотораспада  $I_2$ ,  $\lambda = 266$  нм [144]. Других фотохимических данных нет. Не исключено, что в коротковолновой части этого континуума некоторый вклад вносит переход в состояние  $2332\ 1_u$ ; согласно расчетам [323], энергия перехода в это состояние  $E_{\text{верт}} = 5,8$  эВ ( $\lambda_{\text{max}} = 214$  нм). Оптические переходы в другие состояния, сходящиеся к  $2\ I, I^* + I, 2I^*$ , строго запрещены.

Спектральная область  $\lambda = 205 \div 132$  нм,  $E = 6,05 \div 9,4$  эВ. Ионно-парные состояния. Одноквантовые оптические переходы из основного  $X0_g^+$ -состояния могут осуществляться только в несколько ионно-парных состояний симметрии  $0_u^+, 1_u$  из двадцати, сходящихся к  $I^- (^1S) + I^+ (^3P_{2,1,0}, ^1D, ^1S)$  (см. п. 3.4.1 и рис. 3.15); интенсивность перпендикулярных и двухэлектронных переходов должна быть невелика. Таким образом, поглощение в обсуждаемой спектральной области должно определяться главным образом переходами на высокие колебательные уровни состояний  $D\ 0_u^+, F'0_u^+$  (ридберговские состояния пока не обсуждаем) и в некоторой степени перпендикулярными и двухэлектронными переходами (см. табл. 3.4, рис. 3.15 и п. 3.5.1). Считают, что в спектральной области  $\lambda = 200 \div 180$  нм поглощение обуслов-

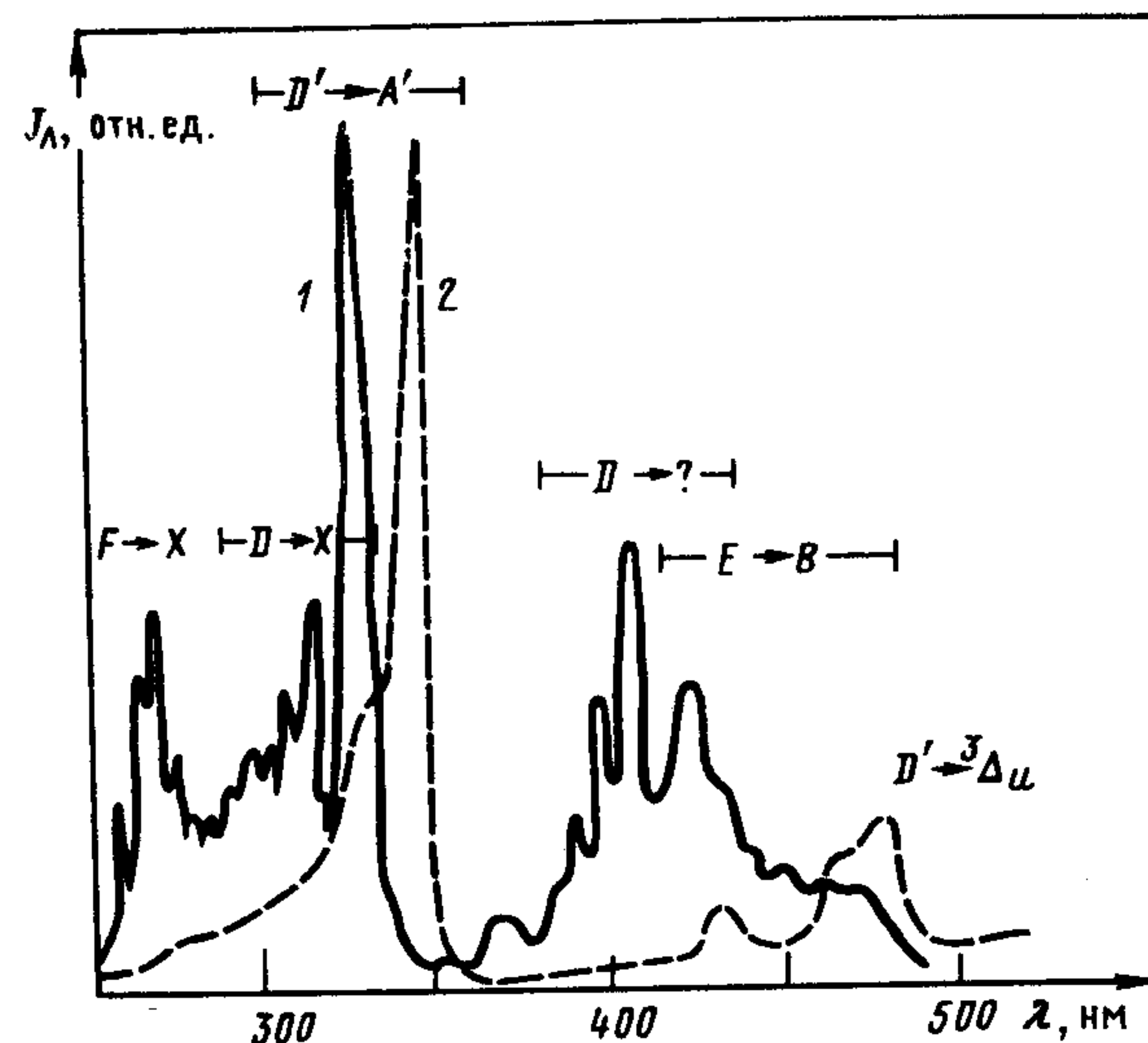


Рис. 3.19. Спектр люминесценции при фотолизе  $I_2$  (1) и смеси  $I_2 + Ar$  (2):

$p_{I_2} = 40$  Па,  $p_{Ar} = 60$  гПа,  $\lambda_{\text{возб}} = 185$  нм, спектральное разрешение  $\Delta\lambda = 2$  нм,  $T = 293$  К [1]

лено переходами  $D, v' \leftarrow X, v'' = 0, 1, 2$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 182,5$  нм (полосы Кордеса). Из спектра магнитного кругового дихроизма следует, что при  $\lambda = 185 \div 180$  нм имеется также слабый переход  $1_u \leftarrow X$ , где  $1_u$  – по-видимому,  $2332\ \gamma\ 1_u$  ( $^3\Sigma_u^-$ ) [190] (см. табл. 3.4). При  $\lambda_{\text{max}} = 169$  нм наблюдается переход  $F, v' \leftarrow X, v''$ , а при  $\lambda_{\text{max}} \approx 150$  нм  $F', v' \leftarrow X, v''$  [168, 231]. Заселение других обнаруженных к настоящему времени ионно-парных состояний осуществляется в двух-трех квантовых переходах и в столкновениях. Вслед за заселением ионно-парных состояний наблюдаются не исследованные еще как следует спонтанные и столкновительные процессы.

Люминесценция. Поскольку равновесные межъядерные расстояния ионно-парных и валентных связанных состояний сильно различаются, а другие состояния, сходящиеся к  $2\ I, I + I^*, 2\ I^*$ , являются слабосвязанными (рис. 2.15), спектры этих переходов должны представлять собой интенсивную полосу, сопровождающуюся с коротковолновой стороны вначале диффузными полосами, а затем полосами с разрешенной структурой. Спектр люминесценции в области длинноволновой интенсивной полосы должен слабо зависеть от номера  $v'$  (см. п. 1.2.6). Все спектры люминесценции ионно-парных состояний хорошо подчиняются этим правилам (см., например, рис. 3.19).



$D 0_u^+$ . При оптическом заселении  $D, v'$  наблюдается хорошо известный (но не хорошо исследованный,  $\Phi_{\text{л}}^{I_2}(\lambda)$  не измерен, см. [231] и сс.) переход  $D, v' \rightarrow X, v''$  полосы Мак-Леннана (рис. 3.19). В длинноволновой части этой полосы наблюдается осциллирующий континуум, приписанный в [275] связанно-свободному переходу  $D \rightarrow ?$ , причем последнее сходится к  $2 I$ . Если это так, то, по-видимому, нижнее состояние — это  $a' 0_g^+$ . Переход  $D, v' \rightarrow 2341 0_g^+$  (см. табл. 3.4) не наблюдался. Время жизни  $D, v'$  мало (см. табл. 3.4), так что в чистом  $I_2$  при температурах, близких к 300 К ( $p_{I_2} < 0,4$  гПа), влияние столкновительных процессов с участием  $D, v'$  не должно быть значительным, если их константы не превышают  $3 \cdot 10^{-10}$  см<sup>3</sup>/с. Однако уже в чистом  $I_2$  наблюдаются переходы  $F, v' \rightarrow X, v''$  и  $E, v' \rightarrow B, v''$ . Механизм заселения  $F, v'$  и  $E, v'$  не установлен; это может быть спонтанное возмущение  $D, v'$  и  $F, v'$ , двухэлектронные переходы  $F, v'; E, v' \leftarrow X, v''$  и столкновительные процессы, если константы их велики. Какую долю в скорости распада  $D, v'$ , а впрочем, и других состояний, приведенной в табл. 3.4, составляет радиационный распад, неизвестно, поскольку  $\Phi_{\text{л}}^{I_2}(\lambda)$  не измерялся.

$F 0_u^+$  и  $F 0_u^+$  (см. табл. 3.4).

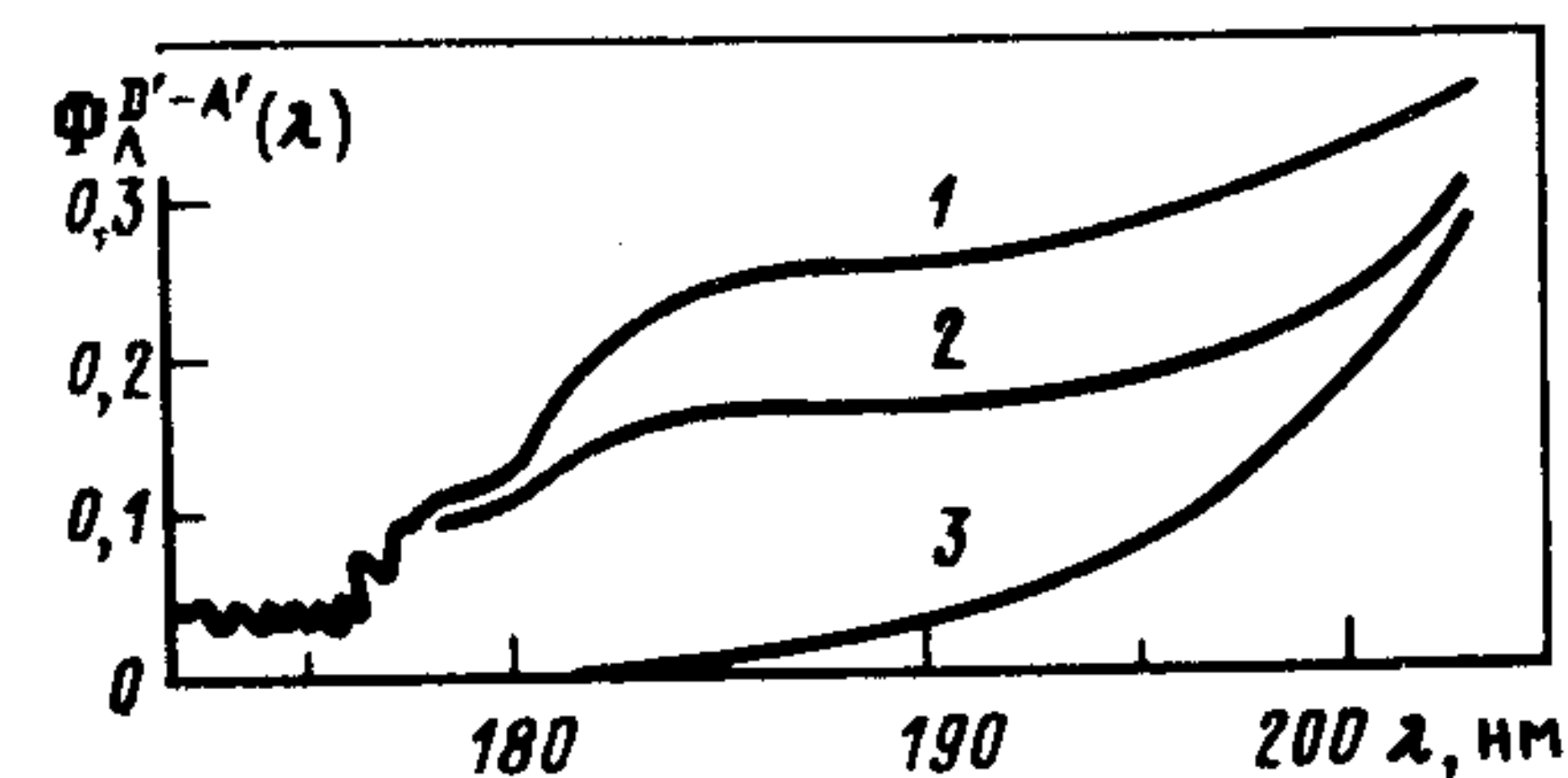
$\gamma 1_u(?)$ ,  $\delta 2_u(?)$ . Состояния, названные так в [260], наблюдались только в спектрах магнитного кругового дихроизма (см. выше) и в переходах  $\gamma, v'; \delta, v' \leftarrow B, v''$ , запрещенных как электрические дипольные. Наличие последних, возможно, обусловлено замешиванием состояния  $B, v$  и четных ( $g$ ), сходящихся к  $I+I^*$ , индуцированных сверхтонким взаимодействием (см. п. 1.2.8). Отнесение этих переходов не вполне достоверно, люминесценция этих состояний не наблюдалась (см. [260]).

$D' 2_g$ . Интенсивность перехода  $D', v' \rightarrow X, v''$  примерно в 10 раз больше интенсивности перехода  $D', v' \rightarrow 2332 2_u ({}^3\Delta_u)?$ ,  $\lambda_{\text{max}} \approx 505$  нм. Переходы полностью разрешены и параллельны.

Другие ионно-парные состояния (см. табл. 3.4). Спонтанные неадиабатические процессы. Они практически не изучены. Квантовый выход люминесценции перечисленных выше состояний в отсутствие столкновений не измерялся. Поэтому приведенные в табл. 3.4 времена жизни следует относить ко всем спонтанным процессам, включая преддиссоциацию, максимальное значение  $\Phi_{\text{л}}^{I_2}(\lambda)$ , измеренное при фотолизе смеси  $I_2 + \text{Ar}$ , не превышает  $\Phi_{\text{л}}^{I_2}(\lambda) = 0,4$  (рис. 3.20) [7]. Можно полагать

Рис. 3.20. Спектральная зависимость абсолютного квантового выхода люминесценции  $I_2 (D', v' \rightarrow A', v'')$  в смеси с аргоном (1), криптоном (2) и гелием (3):

$p_{I_2} = 50$  Па,  $p_M = 10^5$  Па, спектральное разрешение  $\Delta\lambda = 0,3$  нм;  $T = 293$  К [7]



поэтому, что скорость оптических переходов из состояний, составляющих ярус, сходящийся к  $I^- ({}^1S) + I^* ({}^3P_2)$  (см. п. 3.5.1), сравнима со скоростями преддиссоциации (см. ниже). Чем она вызвана — неизвестно. Большие, по-видимому, значения ФФК групп четных ( $g$ ) и нечетных ( $u$ ) состояний яруса должны приводить к большому замешиванию внутри групп этих состояний (см. правила отбора в п. 1.2.1).

Столкновительные процессы [388]. Скорости этих процессов должны быть очень велики. Возможна быстрая колебательная релаксация в пределах одного электронного состояния (см. аналогичные процессы в  $B, v$ ), индуцированные столкновениями неадиабатические переходы, приводящие к колебательной релаксации по состояниям ярусов. Правила отбора допускают, а большие ФФК состояний ярусов благоприятствуют этим процессам (см. пп. 1.2.8, 2.2.3). В конце концов все возбуждение, запасенное в состояниях ярусов, "сваливается" на нижние колебательные уровни нижнего состояния  $f$  и (или)  $D'$ .

При заселении состояний, по крайней мере нижнего яруса так и происходит: введение буферного газа приводит к тому, что практически вся люминесценция сосредоточивается в переходах  $D' \rightarrow A'; D' \rightarrow 2_u ({}^3\Delta_u)$  (см. рис. 3.19 [1]). Не исключена возможность, что радиационные процессы в нижнем ярусе конкурируют не только со спонтанными, но и с индуцированными соударениями процессами преддиссоциации. Другие процессы деградации энергии возбуждения в присутствии легких инертных газов, по-видимому, маловероятны.

Следует с осторожностью относиться к опубликованным значениям констант скорости столкновительных процессов в ионно-парных состояниях (см., например, [1, 388]): как правило, при их получении не учитывался описанный выше сложный механизм процессов деградации энергии их возбуждения и применялись недопустимые кинетические упрощения.

Ридберговские и другие состояния [7, 325]. При  $\lambda = 178 \div 132$  нм, где поглощение определяется в основном рид-

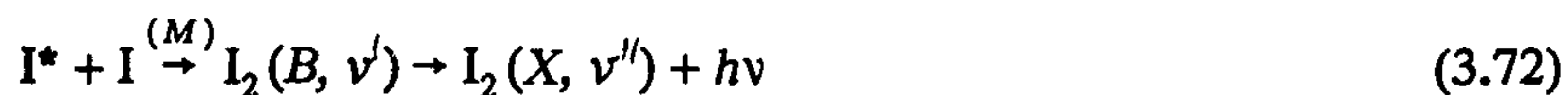


берговскими состояниями,  $\Phi_{\text{л}}^{I_2}(\lambda)$  падает [7, 231]. Можно поэтому полагать, что ридберговские состояния относительно слабо замешиваются с состояниями нижних ярусов во франк-кондоновской зоне перехода из  $X, 0$  и спонтанно, и столкновительно. Люминесценция в других спектральных областях при возбуждении ридберговских состояний не зарегистрирована. Возможно, основными каналами деградации энергии их возбуждения является преддиссоциация через валентные состояния, сходящиеся к  $2I, I+I^*, 2I^*$ .

При  $\lambda < 145,1$  нм может происходить фотораспад  $I_2$ , сопровождающийся образованием высоковозбужденных атомов иода; количественные данные об этих процессах пока отсутствуют. Начиная с  $\lambda = 139$  нм обнаружено образование ионных пар  $I^-+I^+$ ; квантовый выход ионизации доходит до 0,6 ( $\lambda=144$  нм [325]).

### 3.5.3. Рекомбинация с излучением атомов иода [122, 389, 390]

Эти процессы исследованы совершенно недостаточно. Для реакции



имеется оценка константы скорости образования  $I_2(B, \nu)$ :



для  $M = C_3F_7I$ ,  $k_{73} \approx 10^{-32}$  см<sup>3</sup>/с [389]. Обнаружена рекомбинация с излучением атомов  $I^*$  [390]:



В послесвечении  $I_2$  обнаружено свечение, приписываемое реакциям (3.73) [122] и



И наконец, имеются завышенные, по нашему мнению, расчетные значения константы скорости рекомбинации с излучением атомов  $I_2$  через состояние  $A', \nu$  [406].

Поскольку свойства нижних возбужденных состояний  $I_2$ , сходящихся к  $2I, I+I^*$ , относительно хорошо известны, можно сделать некоторые заключения относительно механизма рекомбинации этих атомов.

**Рекомбинация с излучением атомов I.** Единственными электронно-возбужденными сильносвязанными состояниями, сходящимися в  $2I$ , являются  $A, \nu; A', \nu$ . Еще одно нечетное ( $u$ ) состояние, сходящееся к  $1_u$  ( $^1\Pi$ ), слабосвязанное. При  $T=300$  К рекомбинация с излучением через это состояние должна иметь ничтожно малую скорость из-за множителя  $\nu^3$ , определяющего значение  $\tau_{\text{рад}}$  [см. формулы (1.67), (1.68)]. При высоких температурах возможна обращенная диссоциация по этому состоянию; константу скорости этого процесса рассчитать с удовлетворительной точностью пока невозможно, поскольку  $\tau_{\text{рад}}$  должно очень сильно зависеть от  $R_{I-I}$ , а удовлетворительное описание этой зависимости пока отсутствует (см. п. 2.2.1).

Какими реакциями можно описать рекомбинацию с излучением атомов I через  $A, \nu; A', \nu$ ? Хемилюминесценция в этом случае – безусловно, трехчастичная рекомбинация с излучением;  $\tau_{A,\nu}^{\text{рад}}, \tau_{A',\nu}^{\text{рад}}$  и константы скорости столкновительных процессов велики (см. табл. 3.4 и пп. 2.2.3, 3.5.2). На верхних уровнях этих состояний должны иметь место индуцированные столкновениями с  $M \neq I_2$  диссоциация, скорость которой должна быстро падать с уменьшением значения  $\nu$ , колебательная релаксация, в том числе по комплексу состояний  $A, A', X$ , и, возможно, реакция



$k_{76} \approx 5,5 \cdot 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с для  $A', \nu = 10 \div 15$ ;  $T=300$  К [406] (см. п. 3.5.2). Согласно [406], скорость реакции

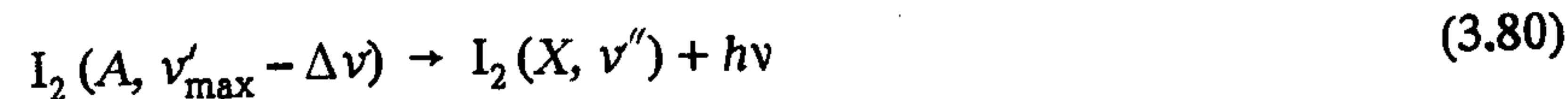


на высоких  $A', \nu'$  не менее чем в 10 раз превышает скорость реакции



Можно ожидать поэтому, что в излучении участвуют только высокие  $A', \nu$ ; до нижних  $A', \nu$  дело не доходит, аналогично должно вести себя и состояние  $A, \nu$ . Эти обстоятельства позволяют оценить  $k_{75}$ .

Считая, что реакция (3.75) описывается элементарными процессами





и принимая  $k_{79}$  равной константе скорости темновой рекомбинации атомов иода ( $\sim 9 \cdot 10^{-33}$  см<sup>6</sup>/с,  $M = \text{He}$  [38]), беря значение  $k_{79}$  равным значению предэкспоненты аналогичной реакции для  $A', \nu$  из [406],  $k_{79} = 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с, а  $k_{86} = 2 \cdot 10^4$  см<sup>-1</sup> (см. табл. 3.4), получаем  $k_{75}^{\text{He}} = k_{79} k_{80} / k_{79} = 2 \cdot 10^{-17}$  фотон·см<sup>3</sup>/(част.<sup>2</sup>·с) для  $[\text{He}] \gg \gg 2 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup> [см. п. 2.2.3 и формулу (2.59)]. Значение  $k_{81}$



должно быть раз в 30 ниже из-за большого  $\tau_{\text{рад}}^{A', \nu'}$ ;  $k_{81}^{\text{He}} \approx 10^{-18}$  (из данных [406] следует  $k_{81} \approx 3 \cdot 10^{-17}$ ; все – в фотон·см<sup>3</sup>/(част.<sup>3</sup>·с)). При других  $M$   $k_{75}$ ,  $k_{81}$  должны отличаться от приведенных выше тоже не слишком сильно, поскольку для всех  $M$  соблюдается пропорциональность  $k_{79}$  и  $k_{79}$  (принцип детального равновесия). Спектр реакций (3.75), (3.81) не должен сильно зависеть ни от давления, ни от рода  $M$ , поскольку при всех  $M$ ,  $[M]$  излучение осуществляется с самых верхних  $A, \nu$ ;  $A', \nu$ .

Отметим, что приведенные выше оценки  $k_{75}$ ,  $k_{81}$  годятся, только если рекомбинация с излучением атомов  $\text{I}$  описывается в рамках формальной кинетики теории переноса энергии (см. п. 2.2.3, [348] и сс.). В присутствии, например,  $M = \text{I}_2$ ,  $\text{RI}$  ( $\text{RI}$  – алкил- и перфторалкилиды) темновую рекомбинацию атомов  $\text{I}$  эта теория описывает неадекватно (см. [38, 348] и сс.). Поэтому весьма вероятно, что значения  $k_{75}$ ,  $k_{81}$  в присутствии этих же молекул должны быть значительно выше, возможно, во столько же раз, во сколько различаются константы скорости темновой рекомбинации атомов  $\text{I}$  в присутствии  $\text{He}$  и  $\text{I}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$  [38, 348]. Эти соображения в полной мере относятся и к рекомбинации с излучением атомов  $\text{I}$  в возбужденных состояниях, а возможно, и к рекомбинации с излучением атомов других галогенов.

**Рекомбинация с излучением атомов  $\text{I}^*$  и  $\text{I}$ .** Кинетически реакция (3.72) должна быть очень похожа на реакции (3.75), (3.81), только столкновение  $B, \nu$  с  $M$  приводит не к диссоциации, а к преддиссоциации. Поскольку  $k_{68}^{\text{He}} \gg k_{73}$  для высоких  $B, \nu$  (см. п. 3.5.2), а константы скорости рекомбинации атомов  $\text{I}$  и  $\text{I}^* + \text{I}$  в состоянии  $A, \nu$  и  $B, \nu$  соответственно должны быть близки, то, несмотря на большее значение  $1/\tau_{\text{рад}}^{B, \nu}$  ( $\nu = 70$ )  $\approx \approx 5 \cdot 10^5$  с<sup>-1</sup>,  $k_{72}$ , по-видимому, заметно меньше  $k_{75}$  при  $k_{68} [M] \gg \gg 1/\tau_{\text{рад}}^{B, \nu}$ , т. е. при  $[M] \gg 5 \cdot 10^{14}$  см<sup>-3</sup>;  $k_{73}^{\text{He}} = 5 \cdot 10^{-18}$  фотон·см<sup>3</sup>/(част.<sup>2</sup>·с). Спонтанной преддиссоциацией при  $[M] \gg 5 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup> можно пренебречь (см. п. 3.5.2). Спектр ре-

акции (3.72) не должен зависеть ни от  $[M]$ , ни от  $M$  [67]. Состояние  $B, \nu$  – единственное связанное из сходящихся к  $\text{I}^* + \text{I}$ ; другие состояния в рекомбинации с излучением могут проявляться только при высоких температурах. Приведенное выше значение  $k_{72}$  имеет смысл, если обсуждаемый процесс описывается в рамках формальной кинетики теории переноса энергии (см. п. 2.2.3).

**Рекомбинация с излучением атомов  $\text{I}^*$ .** Этот процесс должен описываться реакциями, подобными (3.79), (3.80), поскольку глубина потенциальных ям, сходящихся к  $2 \text{I}^*$ , невелика (см. п. 3.5.1 и табл. 3.4); каждое или почти каждое столкновение  $\text{I}^*$  с  $M$  должно приводить к диссоциации на  $2 \text{I}^*$ . Характер спектра реакции (3.74) (узкая полоса  $\lambda \approx 680$  нм [390]) свидетельствует о том, что он принадлежит переходу из слабосвязанного в слабосвязанное или в плоскую часть связанных состояний, коррелирующих с  $2 \text{I}$ . Учитывая, что наибольшая интенсивность в  $\text{I}_2$  у параллельных переходов, можно предположить, что комбинируют  $1_u$ - и  $1_g$ -состояния (см. п. 3.5.1 и табл. 3.4). Константа  $k_{74}$  по порядку близка к  $k_{72}$  (см. [390]), что свидетельствует о близости  $\tau_{\text{рад}}$  состояний  $B, \nu$  и излучающего в реакции (3.74). При больших температурах этот процесс должен протекать по механизму инверсной диссоциации.

**Другие процессы.** Константы скорости других процессов оценить пока невозможно из-за отсутствия данных о зависимости радиационных времён жизни от  $R_{\text{I}-\text{I}}$  (инверсная диссоциация по отталкивательным КПЭ) или полных данных о КПЭ ионно-парных, ридберговских и других состояний, сходящихся к  $\text{I}^- + \text{I}^+$  или другим продуктам диссоциации  $\text{I}_2$  [см. реакции (3.59)–(3.64)]. Информацию о возможном влиянии спонтанных и столкновительных процессов при рекомбинации этих фрагментов можно найти в п. 3.5.2.

### 3.6. БРОМ $\text{Br}_2$

Экспериментальные данные о фотопроцессах в  $\text{Br}_2$  беднее, чем для  $\text{I}_2$ . Поэтому, поскольку свойства возбужденных состояний, спектроскопия и фотопроцессы в  $\text{Br}_2$  и  $\text{I}_2$  должны быть сильно схожи, общее впечатление о них в случае необходимости можно получить, прочитав §3.5 и учтя, что С–О-взаимодействие, а следовательно, и расщепление состояний, сходящихся к одним компонентам тонкой структуры  $\text{Br}$  и  $\text{Br}^*$  (рис. 3.21), меньше.



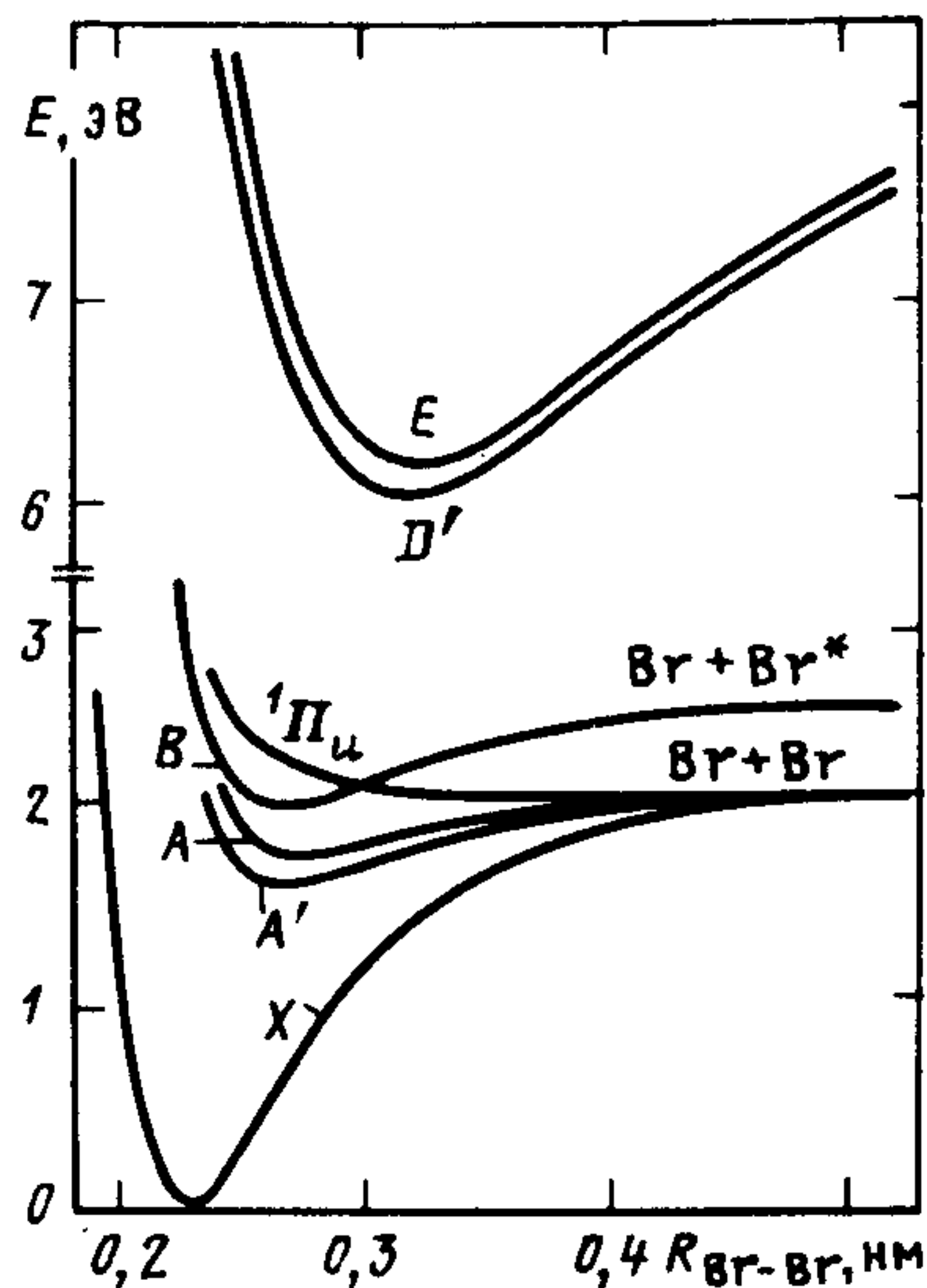


Рис. 3.21. Кривые потенциальной энергии  $\text{Br}_2$  [100]

Расчетными данными о КПЭ  $\text{Br}_2$  мы не располагаем, да и точность их была бы неудовлетворительной.

Спектры поглощения  $\text{Br}$  в спектральной области  $\lambda = 600 \div 200$  нм измерены достаточно хорошо, погрешность приведенных на рис. 3.22 данных не выше 20%. Мы располагаем только одной работой, в которой измерен спектр поглощения  $\text{Br}_2$  при  $\lambda < 200$  нм (рис. 3.22, б). По данным авторов [8] (личное сообще-

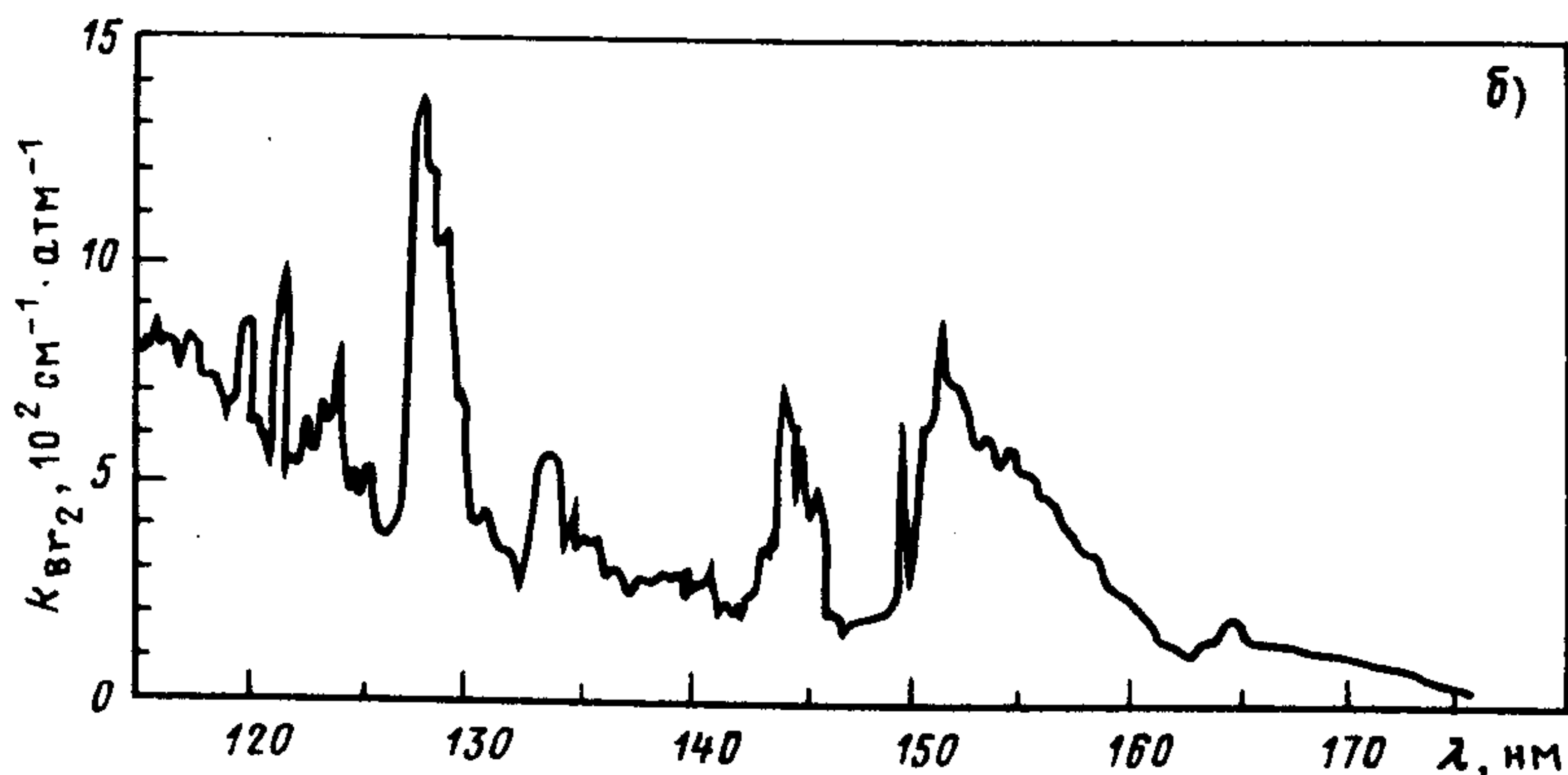
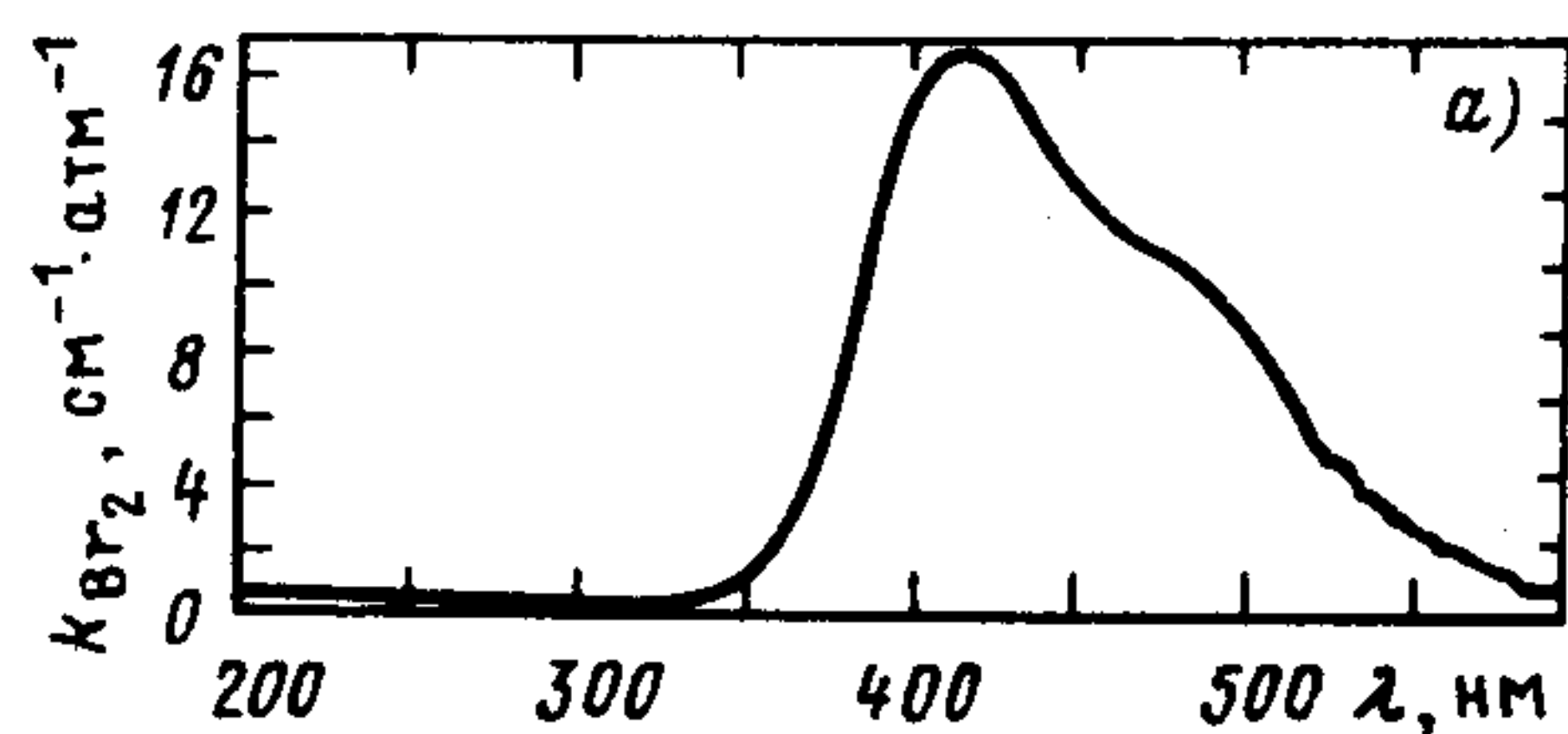


Рис. 3.22. Спектр поглощения  $\text{Br}_2$ : спектральное разрешение  $\Delta\lambda = ?$  (а), 0,3 нм (б);  $T=293$  К; а — [36, с. 147]; б — [8]

Таблица 3.6. Свойства некоторых состояний  $^{79}\text{Br}$  по данным [79, 247] (см. примечания и табл. 3.1; 3.3; 3.4)

Конфигурация	2440	2431	2431	2431
Тип симметрии	$X^0_g(^1\Sigma^+)$	$A'2_u(^3\Pi)$	$A1_u(^3\Pi)$	$B0_u(^3\Pi)$
$T_e$ , эВ	0	{1,64}	1,724	1,972
$E_B$ , эВ	0	—	—	—
$\omega_e$ , $\text{cm}^{-1}$	325,3	150,9	153 <sup>a</sup>	167,61
$\omega_e x_e$ , $\text{cm}^{-1}$	1,077	—	2,7	1,636
$B_e$ , $10^{-2} \text{ cm}^{-1}$	8,211	—	5,88	5,959
$D_0$ , эВ	1,971	{0,33}	0,238	0,444
Пределы ассоциации	+	$\text{Br} + \text{Br}$	+	$\text{Br} + \text{Br}^*$
Характер состояния	C	C	C	C
$R_e$ , нм	0,228	0,268	0,270	0,268
$\tau_{ж}$ , с	—	—	$3,5 \cdot 10^{-4}$ , $\nu=11$ [225]	См. п. 3.5.1 и рис. 1.6, б
$\tau_{рад}$ , с	—	—	$3,5 \cdot 10^{-4}$ , $\nu=11$ [225]	$10^{-5}$ , $(1,25 + 2,5)$ , $\nu=2+24$ [225]
Наблюдаемые переходы		$D' \rightarrow A'$	$A \leftrightarrow X$ , $1_g(^3P_1) \rightarrow A$ , $1_g(^3P_2) \rightarrow A$	$C \rightarrow X$ , $\lambda_{\text{max}} \approx 416$ нм; $D' \rightarrow A$ , $\lambda_{\text{max}} \approx 292$ нм



Конфигурация	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Тип симметрии	$1_g(^3P_2)$	$E 0_g^+$	$D 0_u^+$	$1_u$	$1_g^3P_1$	$f 0_g^+$	$F 0_u^+$	-	-
$T_e$ , эВ	6,124	6,172	6,190	6,225	6,527	6,683	-	-	-
$E_B$ , эВ	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\omega_e$ , см <sup>-1</sup>	151,7	150,46	134,5	125,5	153,9	152,8	155,8	-	-
$\omega_e x_e$ , см <sup>-1</sup>	-	0,383	0,27	-	-	-	0,78	-	-
$B_e$ , 10 <sup>-2</sup> см <sup>-1</sup>	4,216	4,188	4,19	-	-	4,26	3,97	-	-
$D_0$ , эВ	4,28	4,23	4,21	4,18	4,26	4,30	4,20	-	-
Пределы ассоциации	+ Br <sup>+</sup> ( <sup>3</sup> P <sub>2</sub> )	-	-	-	Br <sup>-</sup> ( <sup>1</sup> S) + Br <sup>+</sup> ( <sup>3</sup> P <sub>1</sub> )	Br <sup>-</sup> ( <sup>1</sup> S) + Br <sup>+</sup> ( <sup>3</sup> P <sub>0</sub> )	-	-	-
Характер состояния	C	C	C	C	C	C	C	C	C
$R_e$ , нм	0,318	0,313	0,317	0,322	0,317	0,317	0,328	-	-
$\tau_{ж}$ , с	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\tau_{рад}$ , с	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Наблюдаемые переходы	$1_g \leftrightarrow A$ , $\lambda_{люм} \approx 291$ нм	$E \leftrightarrow B$ , $\lambda_{люм} \approx 311$ нм	$D \leftrightarrow X$ , $\lambda_{люм} \approx 270$ нм	-	$1_g \leftrightarrow A$ , $\lambda_{люм} \approx 265$ нм	$f \leftrightarrow B$ , $\lambda_{люм} \approx 281$ нм	$F \rightarrow X$ , $\lambda_{max} = 248$ нм	-	-

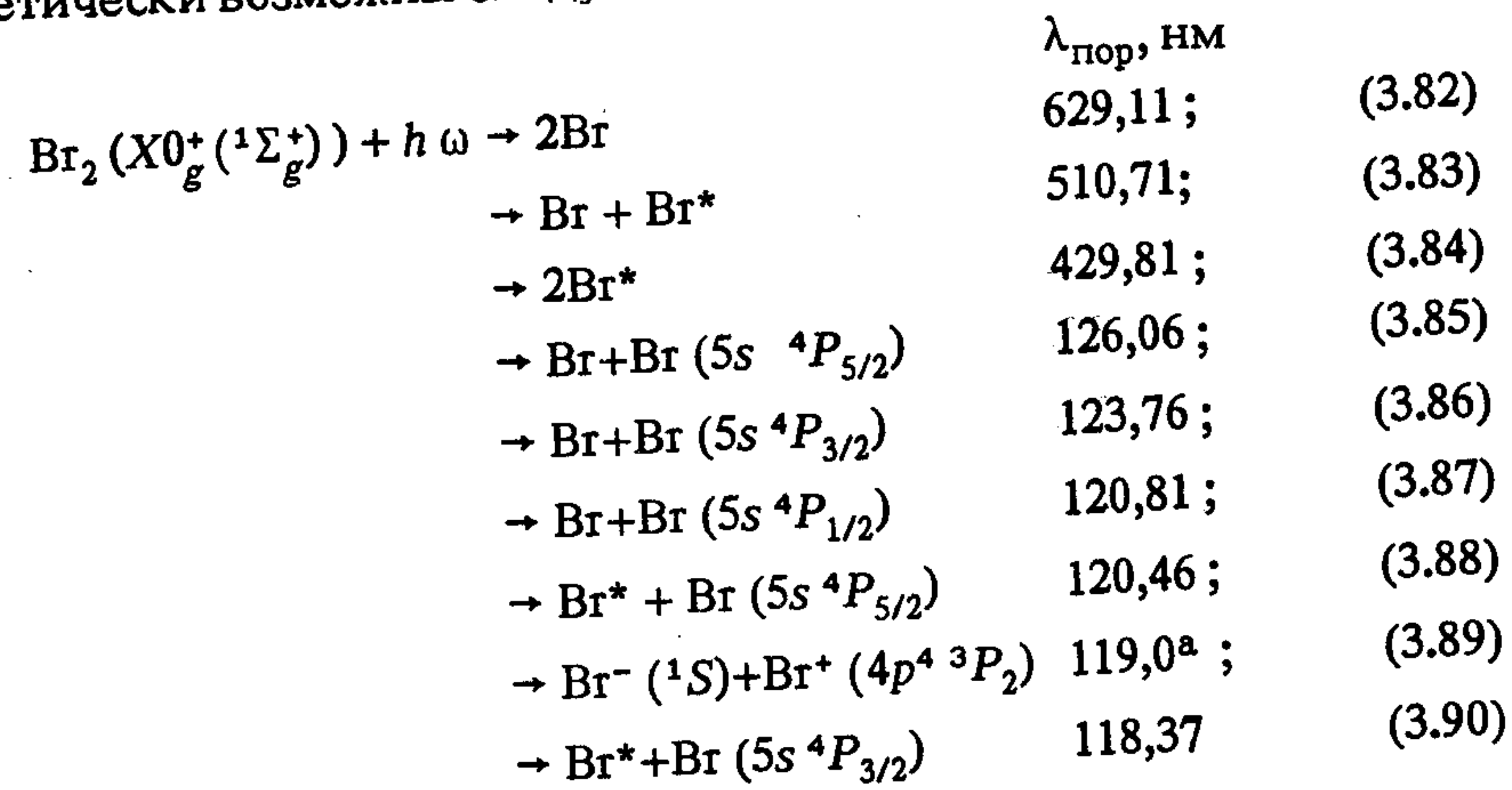
Примечание. а – натуральная смесь.

ние), закон Бугера–Ламберта–Бера (см. п. 1.2.4) выполняется почти во всей исследованной ими области, так что перепоглощение, наблюдаемое в I<sub>2</sub> и Cl<sub>2</sub>, в Br<sub>2</sub> слабо. Точность приведенных на рис. 3.22, б данных оценить трудно, поскольку они единственные.

В природе распространены следующие изотопы Br<sub>2</sub> (в скобках приведена их относительная распространенность): <sup>79</sup>Br<sub>2</sub> (1), <sup>79</sup>Br <sup>81</sup>Br (2), <sup>81</sup>Br<sub>2</sub> (1). Колебательные константы  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$  (табл. 3.6) для разных изотопов Br<sub>2</sub> отличаются только в третьем знаке (см., например, [153]). Наличие <sup>79</sup>Br, <sup>81</sup>Br в природном Br<sub>2</sub> не снимает сколько-нибудь заметно запрета с переходов  $g \leftrightarrow g$ ,  $u \leftrightarrow u$  из-за слабости взаимодействия моментов электронного движения со спином ядра. То же самое можно сказать и о Cl<sub>2</sub>.

### 3.6.1. Первичные процессы фотолиза Br<sub>2</sub>

При энергии фотона, меньшей  $I_p$  (10,52 эВ,  $\lambda = 117,85$  нм), энергетически возможны следующие процессы фотораспада Br<sub>2</sub>:



(а – получено, как  $D_0^X = +I_p^{Br} - A_{Br}$ , где  $A_{Br}$  – сродство к электрону атома Br (см. [175]);  $Br \equiv Br(4p^5\ ^2P_{3/2})$ ,  $Br^* \equiv Br(4p^5\ ^2P_{1/2})$ ).

Процессы фотораспада Br<sub>2</sub> исследованы сравнительно неплохо только при  $\lambda = 510 \div 434$  нм и при  $\lambda = 354,4; 266,3$  нм. Во всей остальной области о процессах фотораспада можно судить только на основании энергетических соображений и скудных данных о  $\Phi_{л}^{Br_2}(\lambda)$ .



Спектральная область  $\lambda > 629$  нм,  $E < 1,97$  эВ [225]. Поглощение  $\text{Br}_2$  с уровня  $X, 0$  становится возможным при  $\lambda < 723,6$  нм (переход  $A, 0 \leftarrow A, 0$ ) и вплоть до  $\lambda = 632$  нм (переход  $B, 0 \leftarrow X, 0$ ) при низких температурах, при которых  $X, v > 0$  заселены слабо, поглощение целиком определяется переходом  $A, v' \leftarrow X, v''$ , сопровождающимся люминесценцией, колебательно-вращательной релаксацией и ударной дезактивацией. Данные о  $\tau_{\text{рад}}^{A,v}$  имеются только для  $A, v = 11$   $\tau_{\text{рад}}^{A,v} = (350 \pm 50)$  мкс [225]; это значение может быть только оценочным для других  $A, v$ , поскольку  $\tau_{\text{рад}}^{A,v}$  может зависеть от номера  $v$ . Колебательная релаксация  $A, v$  ( $M = \text{Br}_2$ ), как и в  $I_2$ , — очень быстрый процесс,  $k_{\text{кол.р}}^{\text{Br}_2} \approx 2,4 \cdot 10^{-10}$  см<sup>-3</sup>/с, дезактивация — относительно медленный,  $k_{\text{дез}}^{\text{Br}_2} < 5 \cdot 10^{-12}$  см<sup>3</sup>/с (см. [225] и сс.). Для других  $M$  данные о скоростях столкновительных процессов отсутствуют.

Переход  $A' 2, v' \leftarrow X, v''$  сильно запрещен и не проявляется ни в поглощении, ни в фото-, ни в хемилюминесценции.

Спектральная область  $\lambda = 632 \div 510,7$  нм,  $E = 1,96 \div 2,43$  эВ [225, 228, 298]. В этой области спектра имеют место сразу три перехода: континуальные  $1_u (^1\Pi) \leftarrow X, v'', A \leftarrow X, v''$  ( $\lambda \leq 629$  нм) и переход в связанное состояние  $B, v' \leftarrow X, v''$ . Для того чтобы разобраться в фотопроцессах, происходящих в этой области спектра, надо прежде всего разделить поглощение, обусловленное этими переходами. Работы [220, 228, 298] и сс. позволяют в некотором приближении это сделать (рис. 3.23).

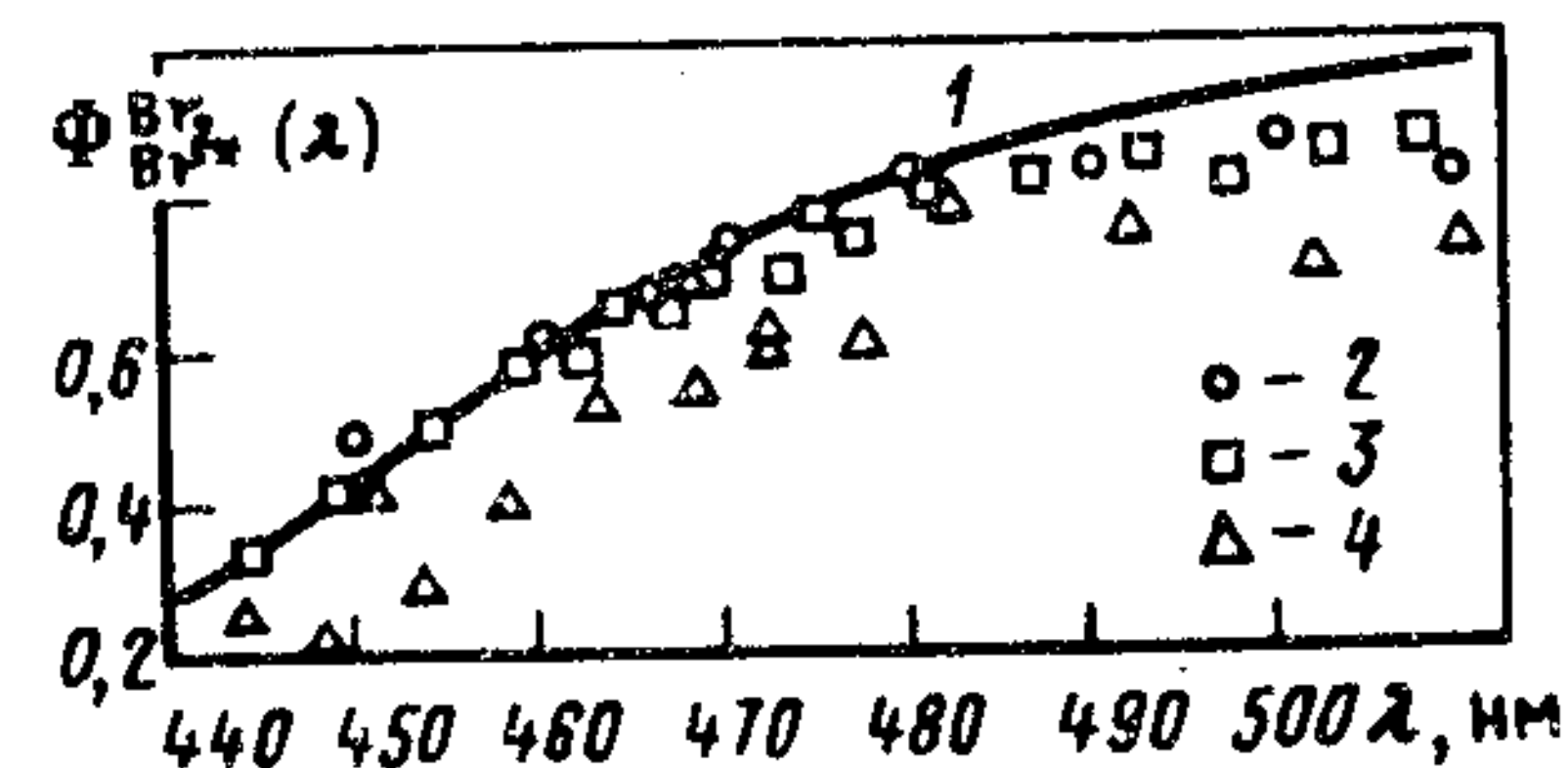
Переход на уровни  $B, v$  сопровождается так же, как и в  $I_2$ , конкуренцией спонтанных и столкновительных процессов. Изучены они гораздо хуже, чем для  $I_2$ .

Оптические переходы [225, 298]. Значения  $\tau_{\text{рад}}^{B,v}$  колеблются в пределах  $1,25 \cdot 10^{-5}$  с ( $v=2,4$ ) до  $2,5 \cdot 10^{-5}$  с ( $v=24$ ); последнее значение, возможно, занижено процентов на 20 (см. [298]).

Спонтанная преддиссоциация [225]. Состояние  $B, v$  пересекается только с состоянием  $C1_u (^1\Pi)$ , поэтому возможными каналами спонтанной гетерогенной преддиссоциации могут быть магнитная, сверхтонкая и гироскопическая (см. п. 1.2.8). Первые два процесса не обнаружены, время жизни уровней с  $J = 0$ , в частности, близко к  $\tau_{\text{рад}}^{B,v}$ . Таким образом, спонтанная преддиссоциация  $B, v$  является чисто гироскопической; наблюдается она с уровня  $B, 4$ , поскольку состояния  $B, v$  и  $C$  пересекаются между  $B, 4$  и  $B, 5$  (см. рис. 3.21). Зависимость константы гироско-

Рис. 3.23. Спектральная зависимость абсолютного квантового выхода образования атомов  $\text{Br}^*$  при фотолизе  $\text{Br}_2$  ( $T = 300$  К):

1 — расчет [294]; 2 — [170]; 3 — относительный, пронормированный по данным [220], выход [344]; 4 — [298]



пической преддиссоциации  $k_v$  от номера уровня имеет типичный для пересечения связанного состояния отталкивательной кривой при  $R > R_e$  вид (см. п. 1.2.8 и рис. 1.5, в; 1.6, в). Значение  $k_v$  у  $\text{Br}_2$  ( $B, v$ ) много больше, чем у  $I_2$  ( $B, v$ ) (см. рис. 1.6, в и 3.17), поэтому при  $T = 300$  К (максимальная заселенность у вращательного уровня  $X, 0, J'' = 54$ , см. [79] и аналогичные оценки в п. 3.5.2) скорость преддиссоциации велика: для  $B, 5$   $\tau_{\text{ж}}^{B,5} = 1,3 \cdot 10^{-8}$  с, что в  $10^3$  раз меньше, чем  $\tau_{\text{рад}}^{B,5}$ . Можно утверждать поэтому, что при фотолизе  $\text{Br}_2$  в обсуждаемой спектральной области  $\lambda = 600 \div 510,7$  нм при  $T \approx 300$  К, малых  $p_{\text{Br}_2}$  (см. ниже) и с плохим спектральным разрешением  $\Phi_{\text{л}}^{\text{Br}_2}(\lambda)$  ничтожно мал и  $\phi_{82}(\lambda)$  близок к 1. Особо ведет себя уровень  $B, 7$  (см. рис. 1.6, в), поскольку колебательные волновые функции этого и  $C1_u$ -состояний находятся не в фазе и ФФК мал; впрочем, и для него  $\phi_{82}(\lambda)$  близок к 1.

Столкновительные процессы [225]. Состояние  $B, v$  пересекается четными ( $g$ ) состояниями, сходящимися к 2  $\text{Br}$ , по-видимому, при больших  $R_{\text{Br}-\text{Br}}$ . Поэтому стимулированная соударениями преддиссоциация  $\text{Br}_2$  ( $B, v$ ) должна иметь малую скорость. Это положение подтверждается в эксперименте (см. [225] и сс.) для  $M \neq \text{Br}_2$ . Основными столкновительными процессами с участием  $B, v$  являются быстрые процессы  $R-R$ -,  $V-R$ - и  $V-V$ -обмена, приводящие к быстрой гироскопической преддиссоциации. На их фоне индуцированная столкновениями преддиссоциация, подобная обнаруженной в  $I_2$  ( $B, v$ ), остается незаметной.

Данные о столкновительных процессах при  $M = \text{Br}_2$  неполны. Дезактивация, которую без достаточных доказательств для  $B, v > 4$  обычно считают индуцированной столкновениями преддиссоциацией,



при  $B, v > 4$  быстра,  $k_{91} = 3,6 \cdot 10^{-10}$  см<sup>3</sup>/с.



Считается, что для  $B, v < 4$  дезактивация полностью определяется процессом (3.92)



для  $B, 2 k_{92} = 5,8 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ . Если принять, что  $k_{92} \neq f(v)$ , то, поскольку  $k_{91}$  и  $k_{92}$  сравнимы, при больших  $[\text{Br}_2]$   $\varphi_{82}(\lambda)$  для  $B, v > 4$  может быть отличным от 1.

Спектральная область  $\lambda \approx 510,6 \div 430 \text{ нм}$ ,  $E = 2,43 \div 2,88 \text{ эВ}$  [298]. Представление о фотопроцессах в этой области спектра дают данные, приведенные на рис. 3.23. Данные [220], по-видимому, предпочтительнее.

Спектральная область  $\lambda = 430 \div 175 \text{ нм}$ ,  $E = 2,88 \div 7,08 \text{ эВ}$  [340]. Фотопроцессы в этой области спектра должны быть полностью аналогичны фотопроцессам в  $\text{I}_2$ ,  $\lambda = 420 \div 205 \text{ нм}$  (см. п. 3.5.2). Поглощение  $\text{Br}_2$  здесь очень слабое, поскольку оптические переходы – двухэлектронные или перпендикулярные и происходят на крутые КПЭ. Энергия вертикального перехода в состояние  $\text{Cl}_u$  указана в табл. 3.6 весьма приблизительно, как максимум широкой полосы поглощения. Достоверно известно, что при  $\lambda = 347,1 \text{ нм}$  и  $T = 400 \text{ К}$  поглощение не менее чем на 90% соответствует переходу в состояние  $\text{C}$  и  $\Phi_{\text{Br}_2}^{\text{Br}_2}(\lambda) = 2$  [340].

Спектральная область  $\lambda = 175 \div 117,85 \text{ нм}$ ,  $E = 7,08 \div 52 \text{ эВ}$  [8, 79, 247]. Так же как и в  $\text{I}_2$ , поглощение в этой области спектра соответствует переходам в ярусы ионно-парных состояний (из двадцати состояний достоверно обнаружено пока восемь, табл. 3.6), а при  $\lambda < 151 \text{ нм}$  и в ридберговские. Как и в  $\text{I}_2$ , наиболее интенсивными одноквантовыми переходами из состояния  $\text{XO}_g^+$  должны быть переходы в состояния симметрии  $0_u^+$ , менее интенсивными – перпендикулярные в  $1_u$  и двухэлектронные (см. п. 3.5.2). Могут иметь место переходы и в валентные состояния, сходящиеся к атомам брома, один из которых находится в возбужденном  $5s \text{ } ^4P_j$ -состоянии, или в состояния, преддиссоциирующие через эти валентные: косвенные или качественные данные, свидетельствующие об их наличии, имеются в [8; 48, с. 224].

Первичные или вторичные процессы фотолиза  $\text{Br}_2$  в этой области спектра исследованы гораздо хуже, чем  $\text{I}_2$ . Можно утверждать, что не при слишком больших энергиях фотонов, а именно при заселении шести состояний нижнего яруса  $\lambda \approx 175 \div 150 \text{ нм}$ , спонтанные и столкновительные процессы в  $\text{Br}_2$  и  $\text{I}_2$  должны быть очень похожи (см. п. 3.5.2). Это и наблюдается в экспери-

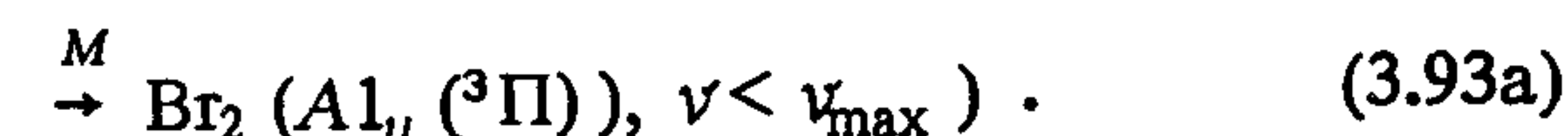
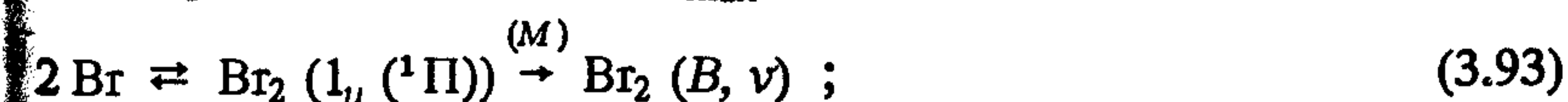
менте (см. табл. 3.6 и сс.). Мы не располагаем данными о вероятностях оптических, спонтанных безызлучательных и столкновительных переходов в этих состояниях  $\text{Br}_2$ . Можно отметить, что, как и в  $\text{I}_2$ ,  $\Phi_{\text{Br}_2}^{D' \rightarrow A'}(\lambda)$  при фотолизе смеси  $\text{Br}_2 + \text{M}$  ( $\text{M} = \text{He}, \text{Ar}$ ) невелик, не превышает 0,22 [8]. Следовательно, скорости преддиссоциации ионно-парных состояний сравнимы со скоростями радиационных переходов, а скорости индуцированной столкновениями преддиссоциации – со скоростями колебательной релаксации по комплексу состояний яруса. В присутствии  $\text{M} = \text{Xe}$  люминесценция  $\text{Br}_2$  на 99% обусловлена переходами из нижнего состояния яруса –  $D' 2_g$ .

О первичных процессах фотолиза в спектральной области  $\lambda < 150 \text{ нм}$  имеются только качественные данные. Известно, в частности, что  $\Phi_{\text{Br}_2}^{D' \rightarrow A'}(\lambda)$  при фотолизе смеси  $\text{Br}_2 + \text{Ar}$  отличен от 0 [8]. В присутствии  $\text{Xe}$  с большой скоростью идут реакции  $\text{Br}_2^* + \text{Xe}$  и  $\text{Xe}^* (\text{Xe}_2^*) + \text{Br}_2$ , приводящие к образованию  $\text{Xe Br}^*$  [8].

### 3.6.2. Рекомбинация с излучением атомов брома

Данные о свойствах возбужденных состояний  $\text{Br}_2$  не столь полны, как для  $\text{I}_2$ ; поэтому количественные оценки констант скорости рекомбинации с излучением атомов брома могут показывать меньшую достоверность.

Рекомбинация с излучением атомов  $\text{Br}$  [12, 122, 149]. Этот процесс практически целиком протекает через состояние  $A, v$ . Имеется только несколько слабых полос,  $\lambda = 650 \div 700 \text{ нм}$ , принадлежащих переходам  $B, v' = 0 \div 2 \rightarrow X, v''$  (рис. 3.24 и [122, 149]), хотя энергия активации заселения состояния  $B, v > 4$  через состояние  $1_u$  ( $^1\Pi$ ) не может превышать 0,1 эВ (см. рис. 3.21). Эта картина существенно отличается от наблюдаемой при рекомбинации атомов  $\text{Cl}$  (см. п. 3.7.2). Разница обусловлена, по-видимому, наличием упомянутого выше потенциального барьера и тем, что состояние  $\text{Br}_2(1_u, ^1\Pi)$  – отталкивательное, а в условиях эксперимента [122, 149] заметное влияние должна оказывать колебательная релаксация  $\text{Br}_2(A, v_{\text{max}})$ :





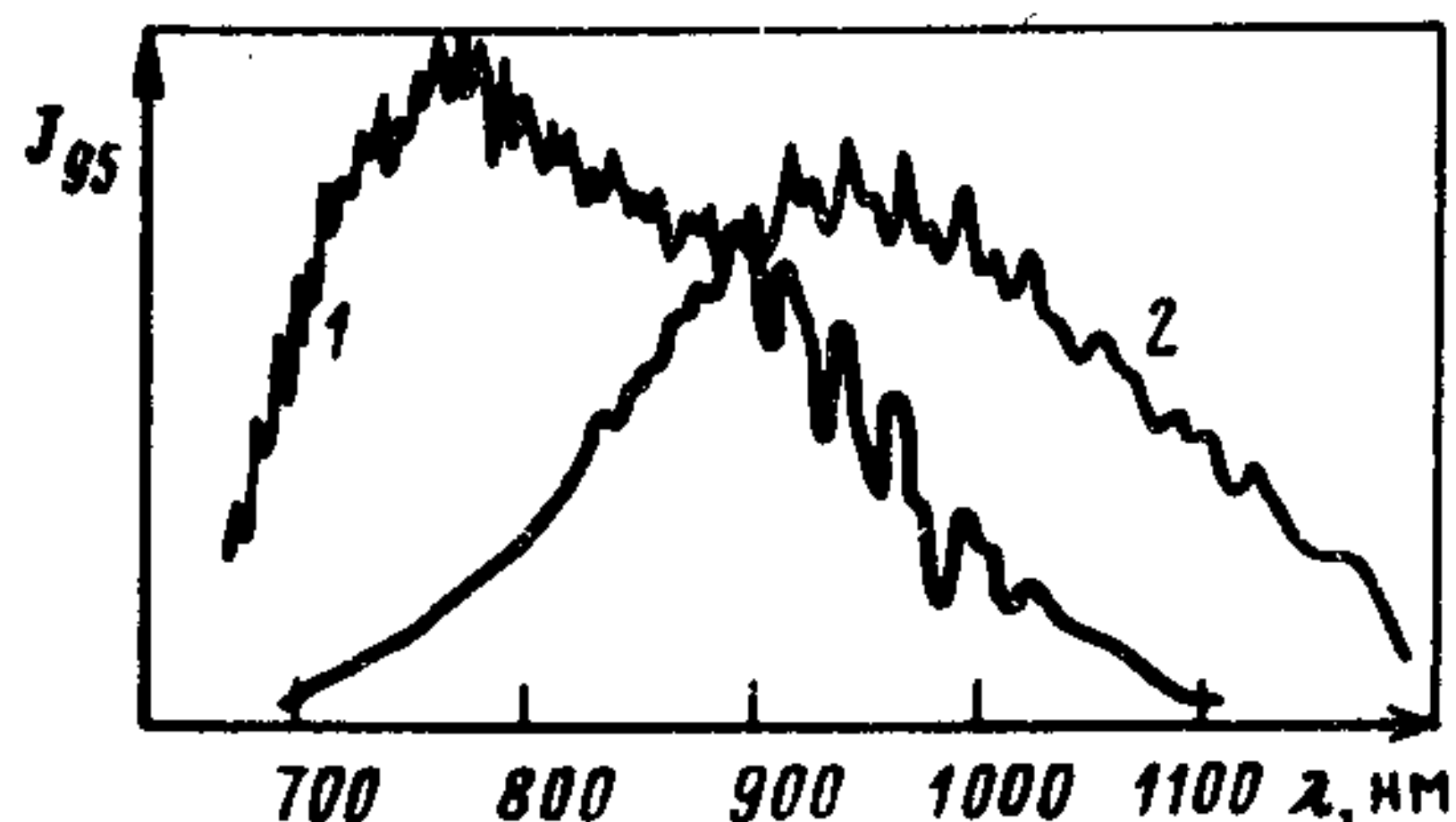
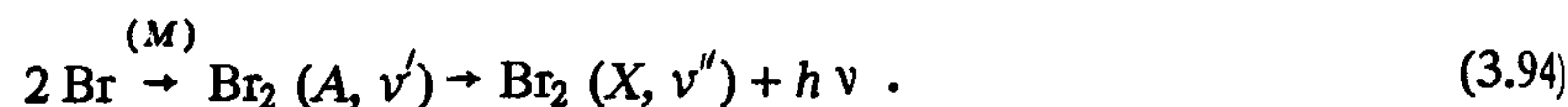


Рис. 3.24. Спектр хемилюминесценции при рекомбинации атомов Br ( $2P_{3/2}$ ); спектральное разрешение  $\Delta\lambda = ?$ ;  $\{T=293 \text{ K}\}$ ,  $M = \text{Br}_2$ ,  $p_M = 3 \text{ rPa}$  (1);  $13 \text{ rPa}$  (2) [122]

Скорость дезактивации  $\text{Br}_2$  ( $A, \nu$ ) невелика, однако из-за большого времени жизни этого состояния кинетика реакции



имеет порядок 0,4 относительно  $M = \text{Ar}$  уже при  $[\text{Ar}] > 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Атомы Br дезактивируют  $\text{Br}_2 (A, \nu)$  с большой вероятностью,  $k_{\text{дез}} = k_{\text{т.ж}}$  (см. [122] и табл. П.2 приложения).

Механизм реакции (3.95) безусловно – трехчастичная рекомбинация с излучением. Значения констант скорости элементарных процессов, описывающих эту реакцию, неизвестны, оценить же их пока не представляется возможным. Известно всего две работы, в которых определялись  $k_{95}$  [122, 149]. Имеются также не прямые данные о  $k_{95}$  при высоких температурах (см. табл. П.2 приложения). Достоверность всех этих данных невысока.

**Рекомбинация с излучением атомов Br и  $\text{Br}^*$  [122].** В собственном газе ( $M = \text{Br}_2$ ) при  $[\text{Br}_2] < 10^{16} \text{ см}^{-3}$  и  $T = 300 \text{ K}$  этот процесс из-за быстрой гироскопической преддиссоциации (см. п. 3.5.1) должен представлять собою обращенную диссоциацию, осложненную преддиссоциацией. Пользуясь подходом, изложенным в п. 2.2.1, можно показать, что константа скорости этого процесса



должна быть близка к  $k_{95} \approx 10^{-18} \text{ фотон} \cdot \text{см}^3 / (\text{част}^2 \cdot \text{с})$ . При увеличении  $p_{\text{Br}_2}$  к этому процессу добавляется трехчастичная рекомбинация с излучением, и при  $[\text{Br}_2] > 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  кинетика хемилюминесценции вновь должна стать бимолекулярной (см. пп. 2.2.3 и 3.6.1). Пользуясь подходом, изложенным в п. 2.2.3, можно получить только грубую оценку константы скорости этого процесса, поскольку зависимость констант скоростей элементарных процессов, описывающих эту реакцию, от номера колебательного уровня  $B, \nu$  неизвестна. Все эти рассуждения правомер-

ны, если реакция (3.96) описывается в рамках формальной кинетики теории переноса энергии (см. п. 2.2.3 и 3.5.3).

Имеются не прямые данные о значении этой константы при высоких температурах (см. приложение, табл. П.2). Достоверность их невелика.

**Рекомбинация с излучением атомов  $\text{Br}^*$ .** Состояния  $\text{Br}_2$ , сходящиеся к  $2 \text{Br}^*$ , по-видимому, являются отталкивательными, и при столкновении двух атомов  $\text{Br}_2$  может иметь место только обратная диссоциация. Оценить ее скорость не представляется возможным, поскольку никаких сведений о КПЭ обсуждаемых состояний нет.

**Другие процессы.** Сведения, необходимые для оценки механизма и констант скорости рекомбинации с излучением других фрагментов  $\text{Br}_2$ , отсутствуют.

### 3.7. ХЛОР, $\text{Cl}_2$

Спин-орбитальное взаимодействие в  $\text{Cl}_2$  относительно слабо, из-за этого обстоятельства фотопроцессы в  $\text{Cl}_2$  и  $\text{Br}_2, \text{I}_2$  существенно различаются.

Свойства возбужденных состояний  $\text{Cl}_2$  (табл. 3.7) исследованы недостаточно полно. КПЭ  $\text{Cl}_2$  имеют разную степень достоверности: для состояний  $X^1\Sigma_g^+, B^3\Pi_{ou}^+ (0_u^+), f^0_g^+$  они получены на основании анализа спектров поглощения, люминесценции и хемилюминесценции и очень точны, для  $A^3\Pi_{uu}$  – на основании анализа спектров люминесценции и расчета скорости преддиссоциации состояния  $B$  (см. [154, 225] и сс.), точность ее вполне удовлетворительна. КПЭ отталкивательного состояния  $C^1\Pi_u (1_u)$  вполне достоверна только в области франк-кондоновского перехода. КПЭ остальных состояний получены в расчетах без учета С-О-взаимодействия, их точность невелика ( $\leq 0,4 \text{ эВ}$ ). На рис. 3.25 приведены КПЭ только малой части состояний  $\text{Cl}_2$ , проявивших себя в оптических переходах. Представления о возможных свойствах и КПЭ других состояний  $\text{Cl}_2$  можно получить, ознакомившись с пп. 3.5.1, 3.5.2 и результатами расчетов в [345].

Спектры поглощения  $\text{Cl}_2$  в области  $\lambda = 479 \div 250 \text{ нм}$  измерены очень точно (рис. 3.26, а); для области  $\lambda = 250 \div 146 \text{ нм}$  точные данные о сечениях поглощения отсутствуют, известно, что  $\sigma(\lambda) < 3 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ ; спектр поглощения и возбуждения флуоресценции  $\text{Cl}_2$   $\lambda = 146 \div 130 \text{ нм}$  можно использовать только как иллюстративный из-за сильных зависимостей спектрального



Таблица 3.7. Свойства некоторых состояний  $^{35}\text{Cl}_2$  (см. примечания к табл. 3.1; 3.3; 3.4)

Конфигурация	2440	2431	2431
Тип симметрии	$X^1\Sigma_g^+(0^+)$	$A^3\Pi_u(1)$	$B^3\Pi_u(0^+)$
$T_e$ , эВ	0	2,129 [407]	2,208
$E_B$ , эВ	0	—	—
$\omega_e$ , см $^{-1}$	559,72	{256} [407]	259,5
$\omega_e x_e$ , см $^{-1}$	2,675	4,86 [407]	5,3
$B_e$ , см $^{-1}$	0,2440	—	0,1656
$D_0$ , эВ	2,4	0,386 [407]	—
Пределы диссоциации	$\leftarrow$	$\text{Cl} + \text{Cl}$	$\text{Cl} + \text{Cl}^*$
Характер состояния	C	C	C
$R_e$ , нм	0,1988	{0,243} [407]	0,2435
$\tau_{ж}$ , с	—	{1,6} [154]	См. п. 3.7.1
$\tau_{рад}$ , с	—	{1,6} [154]	{3,05·10 $^{-4}$ } [225]
Наблюдаемые переходы	—	$D' \rightarrow A'$ $\lambda_{\text{max}} \approx 258 \text{ нм}$ [407]	$B \leftrightarrow X$ $C \leftrightarrow X$
Конфигурация	(1432)	—	—
Тип симметрии	$D^2_g$	$0_u^+$	$f 0_g^+$
$T_e$ , эВ	7,103 [407]	7,251 [243]	7,359 [245]
$E_B$ , эВ	—	—	—
$\omega_e$ , см $^{-1}$	253,17 [407]	234,4 [243]	256,981 [245]
$\omega_e x_e$ , см $^{-1}$	1,14 [407]	2,21 [243]	1,203 [245]
$B_e$ , см $^{-1}$	—	—	—
$D_0$ , эВ	4,814 [407]	—	—
Пределы диссоциации	$\text{Cl}^+ (^3P_2) + \text{Cl}^- (^1S)$	—	$\{\text{Cl}^+ (^3P_0) + \text{Cl}^- (^1S)\}$
Характер состояния	C	C	C
$R_e$ , нм	{0,287} [407]	—	—
$\tau_{ж}$ , с	$\sim 1,6 \cdot 10^{-8}$ } [279, {1,6·10 $^{-8}$ } } 318]	—	—
$\tau_{рад}$ , с	$D' \rightarrow A'$	—	$f \rightarrow B$ , $\lambda \approx 260+420 \text{ нм}$
Наблюдаемые переходы	$\lambda_{\text{max}} \approx 258 \text{ нм}$ [407]	—	—
Конфигурация	—	$[2430^2\Pi_g]_C \cdot 4p \sigma$	$[2430^2\Pi_g]_C \cdot 4p \pi$
Тип симметрии	$1^1\Sigma_u^+$	$2^3\Pi_u(0^+)$	$2^3\Pi_u(1)$
$T_e$ , эВ	—	9,17 [317]	9,28 [317]
$E_B$ , эВ	—	—	—
$\omega_e$ , см $^{-1}$	243 <sup>a</sup> [317]	653 <sup>a</sup> [317]	620 <sup>a</sup> [317]
$\omega_e x_e$ , см $^{-1}$	0,33 [317]	4,5 [317]	2,5 [317]
$B_e$ , см $^{-1}$	—	—	—
$D_0$ , эВ	—	—	—
Пределы диссоциации	—	—	—
Характер состояния	C	C	C
$R_e$ , нм	—	0,188 [317]	0,191 [317]
$\tau_{ж}$ , с	—	—	—
$\tau_{рад}$ , с	—	—	—
Наблюдаемые переходы	$1^1\Sigma_u^+ \leftrightarrow X$	$2^3\Pi_u \leftrightarrow X$	$2^3\Pi_u \leftrightarrow X$ $2^1\Sigma_u^+ \leftrightarrow X$

Примечание: а — отсчет колебательных уровней ведется от дна левой потенциальной ямы.



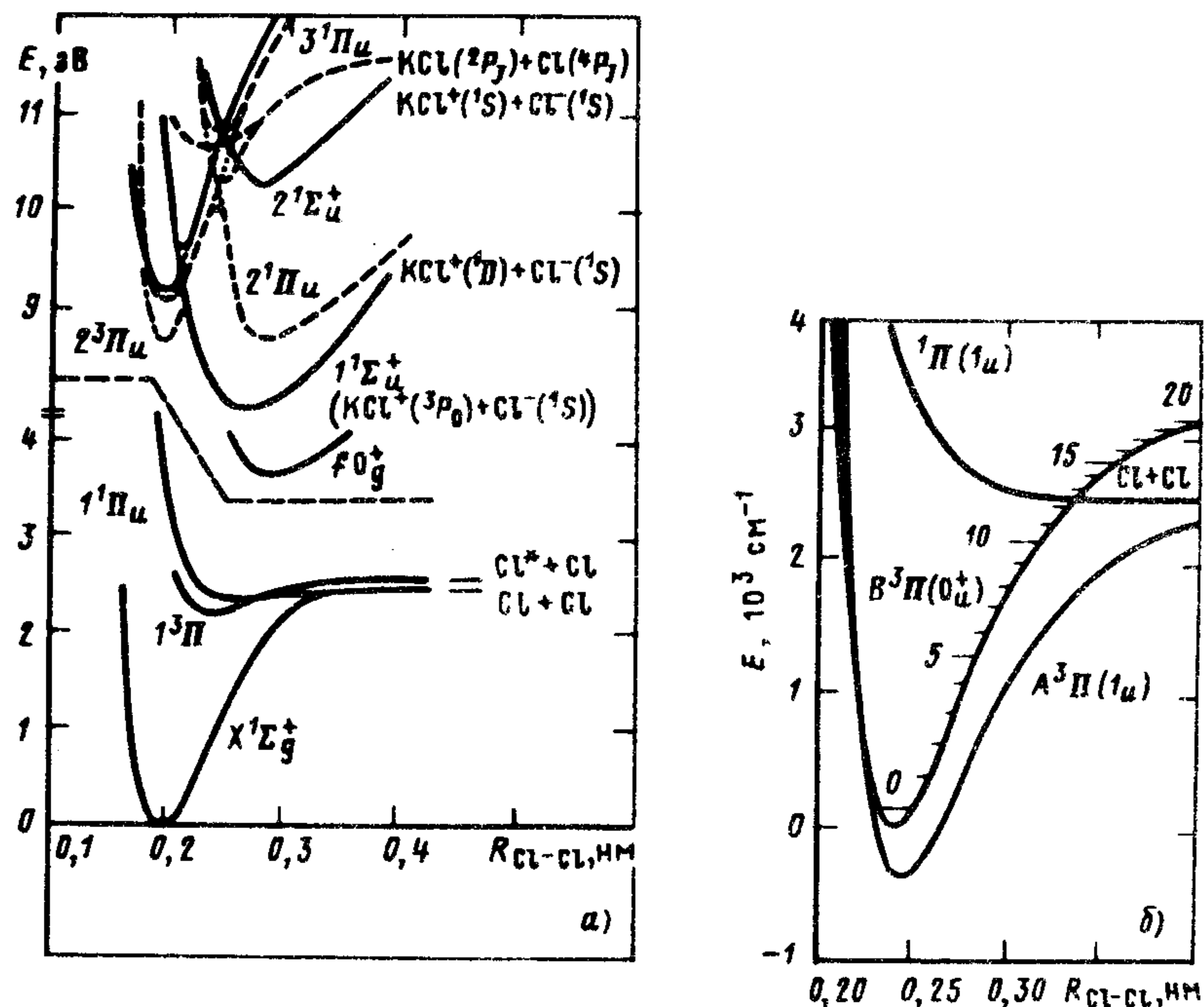


Рис. 3.25. Кривые потенциальной энергии  $\text{Cl}_2$  по данным [224, 245, 345] (а) и [149] (б)

разрешения от давления, а также перепоглощения, наблюдаемого на некоторых линиях при спектральном разрешении  $\Delta\lambda = 0,1$  нм уже при  $p_{\text{Cl}_2} > 0,3$  Па [290]. В спектре, представленном на рис. 3.26, по данным авторов, перепоглощение отсутствует и  $\Delta\sigma / \sigma = \pm 10\%$ . Введение буферного газа приводит из-за ударного уширения уровней к превращению линейчатого спектра в квазиконтинуум; закон Бугера–Ламберта–Бера (см. п. 1.2.4) при этом выполняется удовлетворительно. При  $\lambda < 130$  нм этих эффектов, по-видимому, нет, и спектром поглощения, приведенным на рис. 3,26, б, можно пользоваться с большей смелостью, но учитывая опасность влияния перепоглощения. Необходимо помнить, что значение  $\omega_e$  состояния X относительно невелико ( $559 \text{ см}^{-1}$ ), и заселенность X, 1 даже при  $T = 300$  К довольно велика ( $\sim 10\%$ ).

В природном  $\text{Cl}_2$  присутствуют следующие изотопы:  $^{35}\text{Cl}_2$  (57%),  $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$  (37%),  $^{37}\text{Cl}_2$  (8%). Представленные в табл. 3.7 количественные данные относятся к  $^{35}\text{Cl}_2$ .

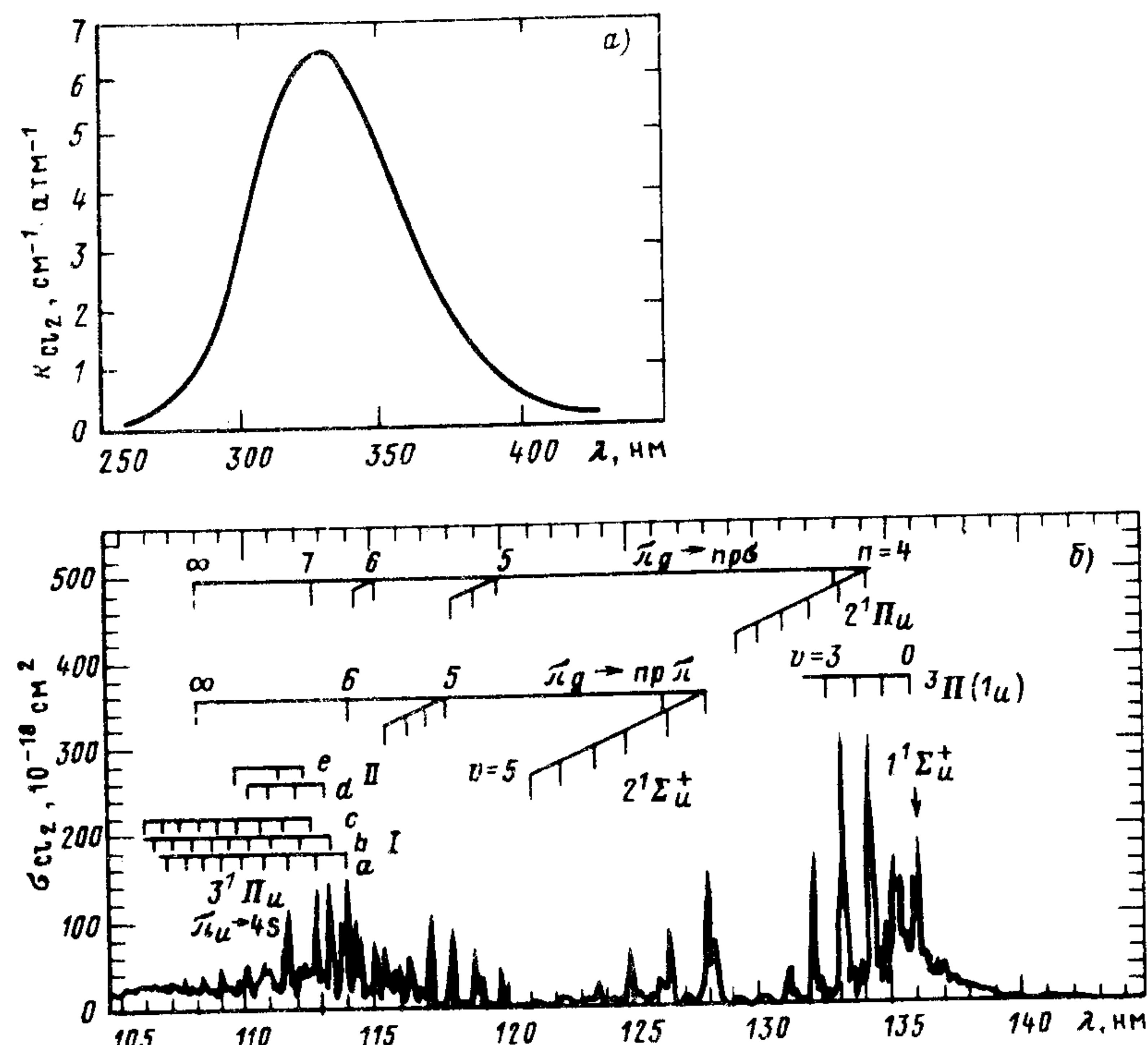


Рис. 3.26. Спектр поглощения  $\text{Cl}_2$ : спектральное разрешение  $\Delta\lambda = 0,1$  нм (б),  $T = 300$  К (а), 293 К (б); а — [36, с 147]; б — [290]

### 3.7.1. Первичные процессы фотолиза $\text{Cl}_2$

Энергетически возможными до  $I_p$  (11,50 эВ,  $\lambda = 107,81$  нм) являются следующие каналы фотораспада  $\text{Cl}_2$ :

	$\lambda_{\text{пор}}, \text{ нм}$	
$\text{Cl}_2(X^1\Sigma_g^+) + h\nu \rightarrow 2\text{Cl}$	500,0;	(3.96)
$\rightarrow \text{Cl} + \text{Cl}^*$	479,0;	(3.97)
$\rightarrow 2\text{Cl}^*$	459,6;	(3.98)
$\rightarrow \text{Cl} + \text{Cl}(4s^4P_{5/2})$	108,75;	(3.99)
$\rightarrow \text{Cl} + \text{Cl}(4s^4P_{3/2})$	108,12	(3.100)

( $\text{Cl} \equiv \text{Cl}(3p^5^2P_{3/2})$ ,  $\text{Cl}^* \equiv \text{Cl}(3p^5^2P_{1/2})$ ).

Фотохимия  $\text{Cl}_2$  исследована плохо. Разложение спектров поглощения на парциальные сечения, соответствующие распаду

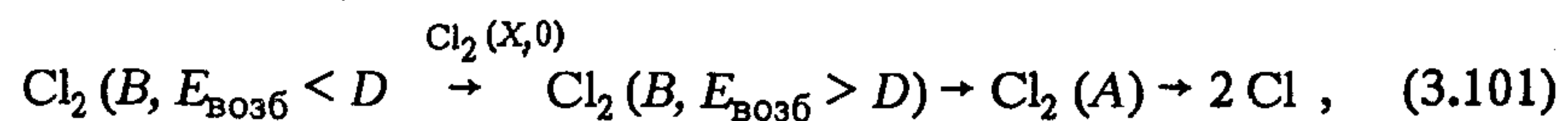


возбужденных состояний по различным каналам, в большей части спектра не произведено. Сведения о каналах фотораспада  $\text{Cl}_2$  пока можно получить только на основании энергетических соображений и информации о фотолюминесценции.

**Спектральная область  $\lambda > 146$  нм,  $E < 8,49$  эВ [154, 225].** Из-за слабого спин-орбитального взаимодействия в видимой, УФ- и ближней ВУФ-области спектра поглощение обусловлено главным образом единственным разрешенным переходом  $\text{C}^1\Pi(1_u) \leftarrow \text{X}, 0$ ,  $\lambda < 400$  нм. Сила осциллятора этого перехода  $f \approx 2 \cdot 10^{-3}$  не слишком велика, поскольку он перпендикулярный,  $\Delta\Lambda = 1$  (см. п. 3.5.1). В более длинноволновой области расположен континуум перехода  $B \leftarrow X$ ,  $v'', f \sim 3 \cdot 10^{-4}$ ,  $k_{\text{max}}(\lambda) \sim 1 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ , при  $\lambda > 479$  нм переход  $B, v' \leftarrow X, v''$ . Переходы  $A \leftarrow X$  и  $A' \leftarrow X$  сильно запрещены, силы осциллятора  $f$  равны  $(2-7) \cdot 10^{-6}$  и  $10^{-7}$  соответственно.

**Спектральная область  $\lambda > 500$  нм,  $E < 2,48$  эВ [154].** Хотя переходы  $A, v' > 0 \leftarrow X, 0$  и  $B, v' > 0 \leftarrow X, 0$  энергетически возможны при  $\lambda < 571$  и  $\lambda < 548$  нм соответственно, из-за ничтожно малых значений ФФК переходов на нижние колебательные уровни состояний  $A$  и  $B$ , в поглощении удалось пока наблюдать уровни  $B, v = 5 \div 32$ . Более низкие  $B, v$  и все  $A, v$  наблюдались только при комбинации с излучением атомов  $\text{Cl}$  ([154] и сс.) (см. п. 3.7.2). Сведения о  $A', v$  получены только при исследовании люминесценции  $\text{Cl}_2$  в матрицах инертных газов и в переходе  $D' \rightarrow A'$  (см. ниже) [79, 154, 407].

Единственным энергетически возможным каналом фотоллиза  $\text{Cl}_2$  при  $\lambda > 500$  нм, уровень  $B, 12, J = 21$ , является люминесценция. Однако индуцированная столкновениями преддиссоциация  $\text{Cl}_2$  наблюдается и при  $B, v = 12 (J = 0), 11, 10$  (дефицит энергии  $\Delta E \leq 300$  см):



$k_{101} = (3,9-0,6) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$ ,  $B, v = 12 \div 10$ . Более низкие  $B, v$  испытывают электронную дезактивацию:



$k_{102} \approx 6,4 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$  ( $M = \text{Cl}_2$ ),  $< 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$  ( $M = \text{N}_2, \text{O}_2$ ),  $< 4,9 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$  ( $M = \text{Ar}$ ), или колебательную релаксацию:



$k_{103} = (0,5 \div 3) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ ;  $k(\Delta v = -1)/k(\Delta v = +1) \approx 2,5$  [154]. Механизм реакций (3.102), (3.103) не исследован.

Зависимость  $\tau_{\text{рад}}^{B,v}$  от номера уровня не исследована; она известна только для  $B, 5$   $\tau_{\text{рад}}^{B,5} = 305$  мкс. Поэтому  $\Phi_{\text{л}}^{B,v \leq 10}$  при различных условиях эксперимента можно только оценить. Еще хуже дело обстоит с уровнями  $A, v$  и  $A', v$ , для которых известна только грубая оценка  $\tau_{\text{рад}}$  (примерно 0,02–0,08 и 1,6 с соответственно) и нет данных о столкновительных процессах.

Можно предсказать, что из-за резкого уменьшения дипольного момента перехода  $B \rightarrow X$  при увеличении  $R_{\text{Cl-Cl}}$  и сильного влияния фактора  $v^3$  (см. пп. 1.2.4, 1.2.5) при высоких  $B, v$  все оптические переходы осуществляются с внутренней части КПЭ состояния  $B$ . При  $p_{\text{Cl}_2} \gg 20$  Па, т. е. при "закончившейся" колебательной релаксации  $B, v$ , кинетика люминесценции  $B, 0$  должна подчиняться закону Штерна–Фольмера [48, с. 79]:

$$\Phi_{\text{л}}^{B,0} = {}^0\Phi_{\text{л}}^{B,0} (1 + \tau_{\text{рад}}^{B,0} k_{102} [M])^{-1} \quad (3.104)$$

( ${}^0\Phi_{\text{л}}^{B,0}$  – квантовый выход люминесценции при  $[M] \rightarrow 0$ ). Если первоначально был заселен уровень  $B, v < 9$ , то можно принять  ${}^0\Phi_{\text{л}}^{B,0} = 1$ ; для грубой оценки можно принять значения  $\tau_{\text{рад}}^{B,0}$  и  $k_{102}$  равными приведенным выше.

**Спектральная область  $\lambda = 500 \div 479$  нм,  $E = 2,48 \div 2,59$  эВ [224, 225].** В этой области спектра континуальное поглощение очень слабо, и оптический переход на  $X, 0$  осуществляется главным образом на уровни  $B, v = 13 \div 32$ , подвергающиеся достаточно быстрой преддиссоциации:



Процесс (3.105) – типичная гироскопическая преддиссоциация (см. п. 1.2.8 и рис. 1.6, а).

При  $T \approx 300$  К в переходе  $B, v' \leftarrow X, v''$  заселяются довольно высокие вращательные уровни  $B, v$  ( $B_e'' \approx 0,244$  см [79]) и  $k_{105} = 3,3 \cdot 10^9 \div 1,7 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$  для  $v' = 13 \div 25$  (см. п. 1.2.8, рис. 1.6, б и [224]. Квантовый выход люминесценции  $B, v$  в предположении постоянства радиационного времени жизни  $1/\tau_{\text{рад}}^{B,v} = 3 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$  и при  $p_{\text{Cl}_2} \rightarrow 0$  составляет  $\Phi_{\text{л}}^{B,v} = 10^{-6} \div 1,8 \cdot 10^{-5}$  [224]. Со значительно меньшей скоростью преддиссоциируют уровни  $B, v' = 13 \div 25, J' = 0$ ,  $1/\tau_{\text{ж}}^{B,v} = 1,5 \cdot 10^6 \neq f(v)$  (см. [225] и сс.). Механизм этого процесса пока не понят. Может быть, это сверхтонкая преддиссоциация?



Индукцированные столкновениями процессы для  $B$ ,  $\nu > 14$  не исследованы; для  $B$ , 13 константа скорости распада (общая) при столкновении с  $\text{Cl}_2$  равна  $2,8 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$  (см. [225] и сс.). Каковы каналы этого процесса, неизвестно.

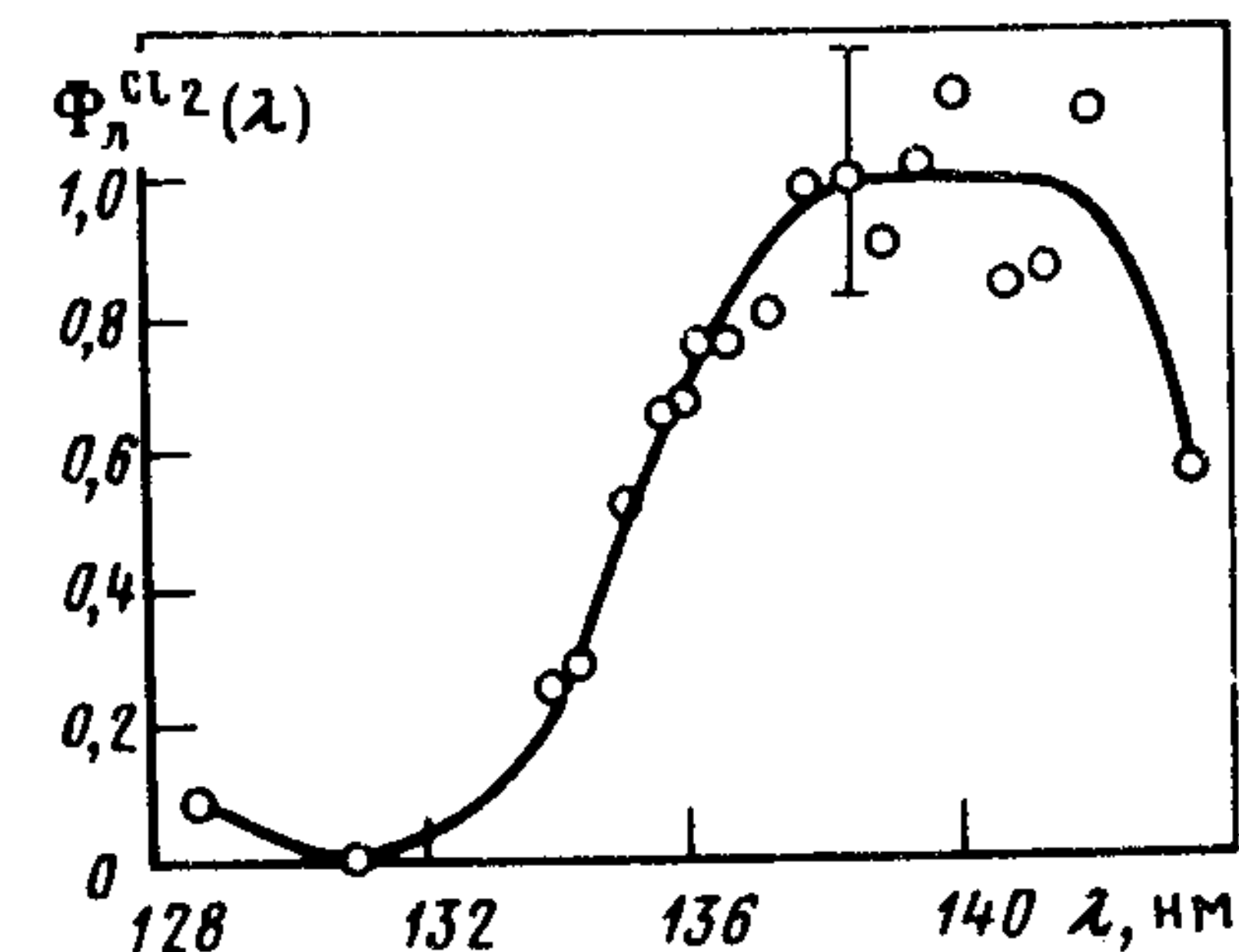
**Спектральная область  $\lambda = 479 \div 250 \text{ нм}$ ,  $E = 2,59 \div 4,96 \text{ эВ}$ .** В этой области спектра возможно только континуальное поглощение, поскольку все состояния  $\text{Cl}_2$ , сходящиеся к  $\text{Cl}(2p^5 \text{ } ^2P_J)$ , кроме рассмотренных выше, отталкивательные. Оптический переход из  $X$ ,  $\nu$  разрешен только в одно из них, а именно в  $\text{Cl}_u$ . Поскольку он является перпендикулярным, сила осциллятора невелика ( $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ ). Именно этим оптическим переходом обусловлен хорошо изученный в центральной его части континуум  $\lambda_{\text{max}} \approx 330 \text{ нм}$ . В длинноволновой части континуума имеет также место переход на отталкивательную часть состояния  $B$ ,  $\lambda_{\text{max}} \approx 380 \text{ нм}$ ,  $k_{\text{max}} \approx 0,3 \div 1,0 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$  (см. [154] и сс.). Никакими количественными данными о  $\Phi_{\text{Cl}_2}^{\text{Cl}}(\lambda)$  и, следовательно, о  $\sigma_{96}(\lambda)$ ,  $\sigma_{97}(\lambda)$  и  $\sigma_{98}(\lambda)$  мы не располагаем.

Спонтанное взаимодействие отталкивательных частей состояний  $B$  и  $C$ , по-видимому, слабое (см. пп. 1.2.8, 1.2.9). Если это так, то переход  $C \leftarrow X$ ,  $\nu$  со 100 %-ной вероятностью сопровождается диссоциацией состояния  $C$  на  $2\text{Cl}$ . Можно считать, что, по крайней мере, в центре континуума  $\lambda_{\text{max}} \approx 330 \text{ нм}$ ,  $\Phi_{\text{Cl}_2}^{\text{Cl}}(\lambda) = 2$ . Впрочем, вопрос о возможности эффектов взаимодействия отталкивательных состояний, подобных предсказанным для  $\text{HCl}$  (см. п. 3.9.4), не исследовался.

**Спектральная область  $\lambda = 250 \div 146 \text{ нм}$ ,  $E = 4,96 \div 8,49 \text{ эВ}$ .** Согласно расчетам, в этой спектральной области можно наблюдать переходы в отталкивательные триплетные (симметрии  $u$ ) или синглетные (симметрии  $g$ ) состояния (см. рис. 3.14 и [345]). По причинам, рассмотренным выше и в п. 3.6.1, даже наличие  $^{35}\text{Cl}$   $^{37}\text{Cl}$  в природном  $\text{Cl}_2$  не делает эти переходы интенсивными. Кроме того, из-за большой крутизны КПЭ этих состояний спектр поглощения, соответствующий переходам в них, размазан, и  $k_{\text{Cl}_2} \leq 3 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ . Можно сказать только, что оптический переход в этой области спектра должен сопровождаться распадом  $\text{Cl}_2$  на  $2\text{Cl}(3p^5 \text{ } ^2P_J)$ ; чему равно  $J$  – неизвестно.

**Спектральная область  $\lambda = 146 \div 107,8 \text{ нм}$ ,  $E = 8,49 \div 11,5 \text{ эВ}$  [8, 34, 243, 245, 279, 290, 317, 318, 345, 407].** В спектральной области расположено множество полос; некоторые из них с той или иной степенью достоверности идентифицированы.

Рис. 3.27. Спектральная зависимость абсолютного квантового выхода фотолуминесценции  $\text{Cl}_2$  ( $\lambda_{\text{люм}} < 200 \text{ нм}$ ): спектральное разрешение  $\Delta\lambda = 0,15 \text{ нм}$  [34];  $T = 300 \text{ К}$ ;  $p_{\text{Cl}_2} < 10 \text{ Па}$



Как и у других галогенов и у интергалогенидов, ионно-парные и ридберговские состояния  $\text{Cl}_2$  возмущают друг друга. Расчеты и эксперименты показали, что из-за правил непересечения адиабатических, ридберговских с  $R_e \approx R_e^{\text{Cl}_2(X)}$ ,  $R_e^{\text{Cl}_2^+(X)} \approx 0,19 \text{ нм}$  и ионно-парных с  $R_e \approx 0,29 \text{ нм}$  состояний "образуются" состояния с двумя минимумами, левая часть которых имеет ридберговский, а правая – ионно-парный характер (см. рис. 3.25).

В спектральной области  $\lambda = 140 \div 120 \text{ нм}$  основные полосы поглощения из  $X$ , 0 как раз и обусловлены переходами в такие "сложные состояния"  $1 \text{ } ^1\Sigma_u^+(0_u^+)$  (основные полосы при  $\lambda = 140 \div 133 \text{ нм}$ );  $2 \text{ } ^1\Pi_u(1_u)$  ( $134,6 \div 130,0 \text{ нм}$ )  $2 \text{ } (^1\Sigma_u^+(0_u^+))$  ( $\lambda = 128 \div 123 \text{ нм}$ ) (см. рис. 3.25 [317] и сс.). На рис. 3.26, б приведено отношение этих переходов к ридберговским сериям [см. конфигурацию  $\text{Cl}_2(X)$  в п. 3.5.1] и колебательных прогрессий в них. Состояния симметрии  $1,3\Pi_u$  довольно быстро предиссоциируют, и квантовый выход их люминесценции невелик (см. рис. 3.27 и [290, 318]). Квантовый выход люминесценции состояний  $1,2 \text{ } ^1\Sigma_u^+$  гораздо выше; для  $1 \text{ } ^1\Sigma_u^+$  он близок к 1. Оптические переходы из них в отсутствие буферного газа и при малых ( $< 1 \text{ Па}$ ) давлениях осуществляется главным образом в основное и другие четные ( $g$ ) состояния неуставленной симметрии. Спектр люминесценции из состояния  $1 \text{ } ^1\Sigma_u^+$ , наиболее хорошо изученный, сильно зависит от номера колебательного уровня (если считать его от дна правой ямы). При  $\nu' < 37$  осуществляется переход из правой потенциальной ямы, при  $\nu' \geq 38$  – из левой [279]. Радиационное время состояния  $1 \text{ } ^1\Sigma_u^+$  невелико ( $\sim 3 \text{ нс}$ ), но люминесценция очень сильно тушится хлором ( $k_{\text{дез}} \approx 1,2 \cdot 10^9 \text{ см}^3/\text{с}$  [279]). Механизм этого процесса неизвестен.

В присутствии инертных газов, как и в других галогенах и интергалогенах, осуществляется с неизвестной пока вероятностью



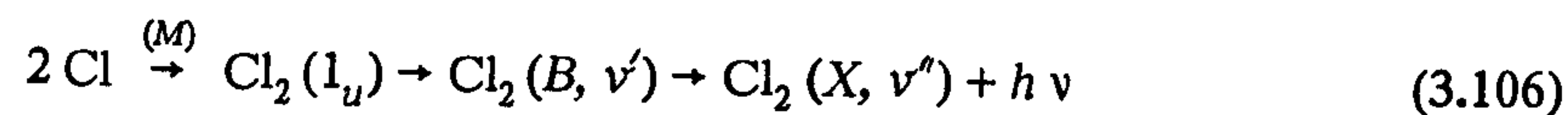
переход в состояние  $D'2_g$  ( $^3\Pi$ ), сопровождающийся хорошо известным лазерным переходом  $D' \rightarrow A'$ ,  $\lambda = 258$  нм. Во многих работах его ошибочно приписывают переходу  $E 0_g^+ \rightarrow B 0_u^+$  (см. [407]).

Механизм безызлучательных процессов в обсужденных состояниях  $\text{Cl}_2$  пока неизвестен. Не установлена достоверно и корреляция между ридберговскими и ионно-парными состояниями, спектроскопические константы которых приведены в табл. 3.7 (см. [243, 317]). Спектроскопические константы последних получены при заселении их во многоступенчатых процессах сразу в правую яму, первых – в однофотонном поглощении из  $X, 0$ .

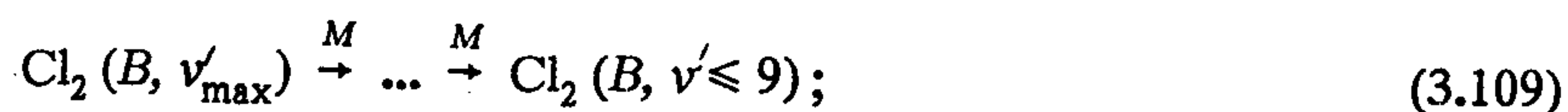
### 3.7.2. Рекомбинация с излучением атомов хлора

Экспериментальные данные имеются только для рекомбинации с излучением атомов  $\text{Cl}$  ( $3p^5 \ ^2P_{3/2}$ ) при  $T=300$  К (рис. 3.28) и  $\text{Cl}$  ( $3p^5 \ ^2P_J$ ),  $J = ?$ , в ударных трубах. Рассмотрим эти процессы отдельно.

$T = 300$  К [122, 149]. Наиболее интенсивный при  $T = 300$  К процесс



грубо в рамках формальной кинетики теории переноса энергии (см. пп. 2.2.3 и 3.5.3) можно описать реакциями:



Можно утверждать, что в реакции (3.108) участвует, главным образом, связанное состояние  $A$ , и при комнатной температуре: скорость спонтанного процесса для  $v \leq 13$   $k_{108}^{\text{спонт}} \geq 3 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$  (см. выше); для  $v'_{\max} = 12 \div 10$  осуществляются и индуцированные соударениями неадиабатические переходы,  $k_{-108} =$

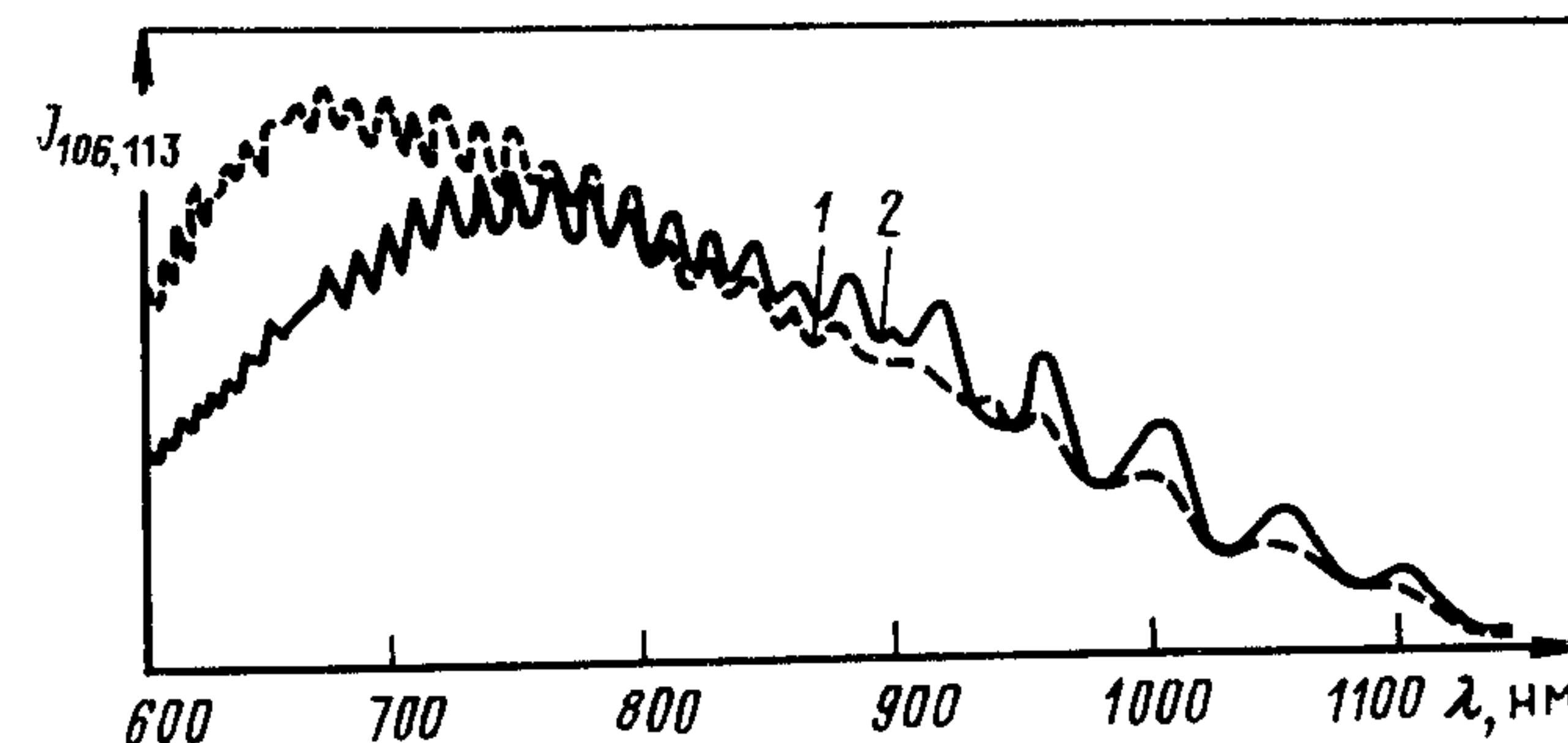


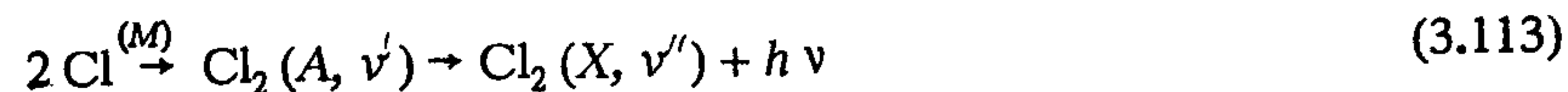
Рис. 3.28. Спектр хемилюминесценции при рекомбинации атомов  $\text{Cl}$  ( $^2P_{3/2}$ ): спектральное разрешение  $\Delta\lambda = ?$ ;  $\{T = 293 \text{ К}; M = \text{Cl}_2, p_M = 8 \text{ rPa} (1), 13 \text{ rPa} (2) [122]\}$

$= (3,9-0,6) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с} = 2 k_{108}$  (в пренебрежении различием вращательных и колебательных статических сумм, см. пп. 2.2.2 и 3.7.1 и разницей в энергиях уровней). Уровни  $B, v > 9$  не обнаружены в спектре реакции (3.106) (см. рис. 3.28 и [149]), что вполне естественно, поскольку для  $B, v = 13 \div 10$  при обычных условиях эксперимента ( $[M] > 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) скорость обратной реакции (3.108) много больше скорости радиационного перехода (3.112).

Поскольку  $k_{112} \approx 3 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ , скорости процессов (3.110) становятся заметными уже при очень малых концентрациях  $M$ :  $[\text{Cl}_2] \leq 6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$  (см. п. 3.7.1),  $[\text{Ar}] \leq 6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  ( $k_{110}^{\text{Ar}} \approx 5 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$ , наши оценки – по данным [149]). Атомы  $\text{Cl}$  тушат реакцию (3.106) тоже быстро; этот эффект становится заметным при  $[\text{Cl}] = 10^{14} \text{ см}^{-3}$ . При  $[\text{Cl}] \leq 4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$   $J_{106} \sim [\text{Cl}]^2$ , и при  $[M] \rightarrow 0$   $k_{106} = 5 \cdot 10^{-34} \text{ фотон} \cdot \text{см}^3/(\text{част} \cdot \text{с})$  с точностью до  $\times 2$  [149]; эта константа составляет примерно 4% скорости темновой рекомбинации атомов  $\text{Cl}$  [38]. Зависимость  $k_{106}$  от  $[M]$  исследована к настоящему времени весьма приблизительно.

Надо отметить, что все это описание не может считаться удовлетворительным. Необходимо исследовать зависимость  $k_{106}^v$  от условий эксперимента и понять детальный механизм этого процесса, в частности колебательной релаксации и реакций (3.110), (3.111).

Реакция

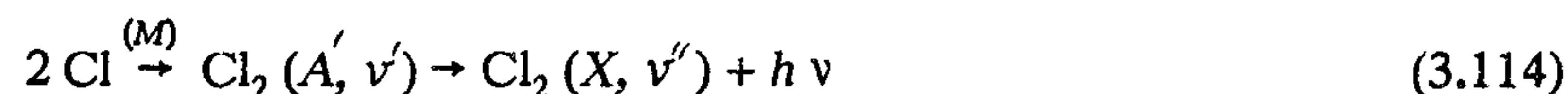


не исследована вовсе. Обнаружено только несколько полос перехода  $A, v' \rightarrow X, v''$  в спектре послесвечения  $\text{Cl}_2$  (см. [154] и сс.).



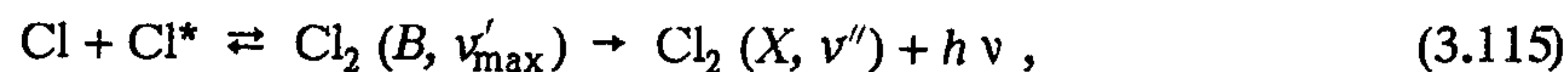
Константу скорости этой реакции оценить достаточно точно пока невозможно из-за отсутствия информации о спонтанных и столкновительных процессах в этом состоянии (см. п. 3.7.1).

Реакция



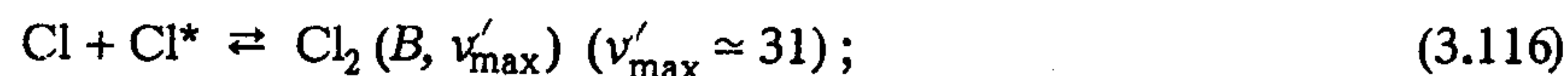
в газовой фазе не наблюдалась.

Экспериментальные данные о рекомбинации с излучением атомов Cl и Cl\* и двух атомов Cl\* при  $T = 300$  К отсутствуют также. Для первого из этих процессов имеется расчетное значение константы скорости инверсной диссоциации



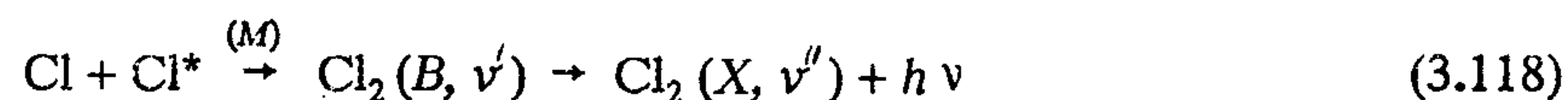
$$k_{115} \approx 7 \cdot 10^{-21} \text{ фотон} \cdot \text{см}^3 / (\text{част} \cdot \text{с}).$$

Эту же константу можно оценить с помощью метода, изложенного в п. 2.2.1 ( $k_{115} = k_{116} \cdot k_{-116}^{-1} \cdot k_{117}$ ):



Приняв  $k_{116} \approx (1/16)3 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$  (см. п. 3.5.1),  $k_{-116} \approx 5 \cdot 10^4 \text{ см}^3/\text{с} \times (3 \cdot 10^{-8} \text{ см})^{-1} \approx 1,5 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$  и  $k_{117} \approx 3 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ , получим  $k_{115} \approx 4 \cdot 10^{-20} \text{ фотон} \cdot \text{см}^3 / (\text{част} \cdot \text{с})$ .

Можно утверждать, что скорость колебательной релаксации  $\text{Cl}_2(B, \nu'_{\max})$  сравнима со скоростью спонтанных процессов при  $[\text{Cl}_2] \approx 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , и фоторекомбинация атомов Cl и Cl\* трансформируется при  $[\text{Cl}_2] > 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  в трехчастичную рекомбинацию с излучением, протекающую на фоне довольно быстрой спонтанной и индуцированной столкновениями преддиссоциации  $B, \nu = 32 \div 13$  (см. выше и п. 3.7.1). Воспользовавшись формулой (2.56) и учтя спонтанную преддиссоциацию, можно получить оценочную зависимость константы этого процесса.

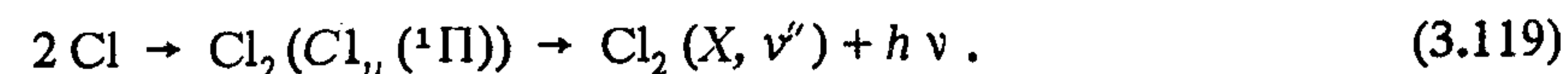


от  $[M]$ . Тушением реакции (3.118) атомарным хлором при  $[\text{Cl}] \leq 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  можно пренебречь (см. выше). Каков спектр этого процесса – сказать сложно, поскольку неизвестно соотношение между скоростями колебательной релаксации и дезактивации (индуцированной столкновениями преддиссоциации)  $B, \nu$ . Если

скорость второго процесса больше, чем первого, то спектр реакции (3.118) имеет максимум в районе  $\lambda \approx 500 \text{ нм}$ , а интенсивность его быстро падает при уменьшении энергии фотона (переход с верхних уровней  $B, \nu$  в районе левых поворотных точек интенсивнее).

Все состояния  $\text{Cl}_2$ , сходящиеся к  $2\text{Cl}$  ( $3p^5 \ ^2P_{1/2}$ ), – отталкивательные, и при  $T = 300 \text{ К}$  скорость фоторекомбинации этих атомов через данные состояния ничтожна. То же самое, естественно, можно сказать и про фоторекомбинацию по отталкивательным частям других состояний  $\text{Cl}_2$ .

**Хемилюминесценция в ударных трубах [98].** Имеются количественные данные о рекомбинации с излучением в системе  $\text{Cl} + \text{Cl}^* + \text{Cl}_2$  в ударных трубах при  $T = 960 \div 2800 \text{ К}$  [98]. Авторы рассчитывали концентрацию атомов хлора в обоих состояниях, полагая, что они находятся в термодинамическом равновесии со средой. Спектр хемилюминесценции сильно зависит от температуры. При высоких температурах он имеет два максимума,  $\lambda \approx 600 \text{ нм}$  и  $\lambda \approx 900 \text{ нм}$ , при низких – один,  $\lambda \approx 1000 \text{ нм}$ . Длинноволновое излучение с отрицательной энергией активации приписано авторами реакции (3.118), коротковолновое с положительной энергией активации – реакции



Доказательства участия атомов Cl\* в хемилюминесценции отсутствуют; вполне возможно, что длинноволновая хемилюминесценция – это реакция (3.106). Поэтому значения  $k_{118}$ , приведенные в [98], с нашей точки зрения, малодостоверны. Достоверность значений  $k_{119}$  выше, поскольку сила осциллятора перехода  $\text{Cl}_2(B \rightarrow X)$  заметно меньше, чем у  $\text{Cl}_2(C \rightarrow X)$ , а в условиях эксперимента [98]  $[\text{Cl}^*] < [\text{Cl}]$  (см. табл. П.2 приложения).

**О рекомбинации с излучением других фрагментов  $\text{Cl}_2$ .** Информация о КПЭ ридберговских и ионно-парных состояний, механизме и константах спонтанных и столкновительных процессов с их участием очень бедна. Поэтому сделать какие-либо достоверные рекомендации о кинетике и механизме рекомбинации с излучением фрагментов, на которые распадается  $\text{Cl}_2$  при  $h\nu < I_p$ , не представляется возможным.



Молекула F<sub>2</sub> является самой малоизученной из галогенов, что объясняется как агрессивностью фтора, так и тем, что спектр поглощения F<sub>2</sub>, соответствующий переходам в связывающие состояния, лежит в далекой ВУФ-области спектра. Основные свойства возбужденных состояний F<sub>2</sub> и наиболее близкой ему из галогенов молекулы Cl<sub>2</sub> должны быть схожи, так что некоторое представление об этих состояниях можно получить, ознакомившись с пп. 3.5.1 и 3.7.1. При этом следует иметь в виду, что С-О-взаимодействие в F<sub>2</sub> еще слабее, чем в Cl<sub>2</sub> [С-О-расщепление состояний атомов F (2p<sup>5</sup> <sup>2</sup>P<sub>3/2, 1/2</sub>) и Cl (3p<sup>5</sup> <sup>2</sup>P<sub>3/2, 1/2</sub>) 404,1 и 881 см<sup>-1</sup> соответственно], поэтому описание спектроскопии F<sub>2</sub> в терминах связи С (см. п. 1.2.2) вовсе не годится. И наконец, валентные состояния F<sub>2</sub>, кроме основного, сходящиеся к 2F (шесть синглетных и шесть триплетных в рамках Λ-S-связи), отталкивательные, или, в лучшем случае, слабосвязывающие (1 <sup>3</sup>Π<sub>u</sub>) [130]. Интеркомбинационные переходы в F<sub>2</sub> строго запрещены.

Экспериментальные данные не позволяют пока получить сведения о КПЭ возбужденных состояний F<sub>2</sub>; исключение – состояние A <sup>1</sup>Π<sub>u</sub> во франк-кондоновской зоне (рис. 3.29). Имеются расчетные КПЭ F<sub>2</sub> [223], точность их, к сожалению, невелика. Из расчетных данных, однако, следует правильный вывод, что характер КПЭ F<sub>2</sub> очень схож с характером КПЭ Cl<sub>2</sub> (см. рис. 3.25).

Количественные данные о спектре поглощения F<sub>2</sub> имеются в спектральной области λ = 400+160 нм (рис. 3.30) (пунктиром нанесены данные, полученные в нашей лаборатории В. С. Ивановым). В области спектра λ = 400+190 нм данные достаточно точны: при λ < 190 нм достоверность оценить невозможно, поскольку сравнивать их не с чем.

Энергия вертикальных переходов в следующие по порядку за валентными ридберговские (при больших R<sub>F-F</sub>, по-видимому, ионно-парные, см. п. 3.7.1) состояния превышает 11,16 эВ, поэтому поглощение до λ = 111 нм очень слабое.

**Первичные процессы фотолиза F<sub>2</sub>.** При энергии фотона, меньшей I<sub>p</sub> (15,686 эВ, λ = 79,05 нм [79]), энергетически возможны следующие каналы фотораспада F<sub>2</sub>:

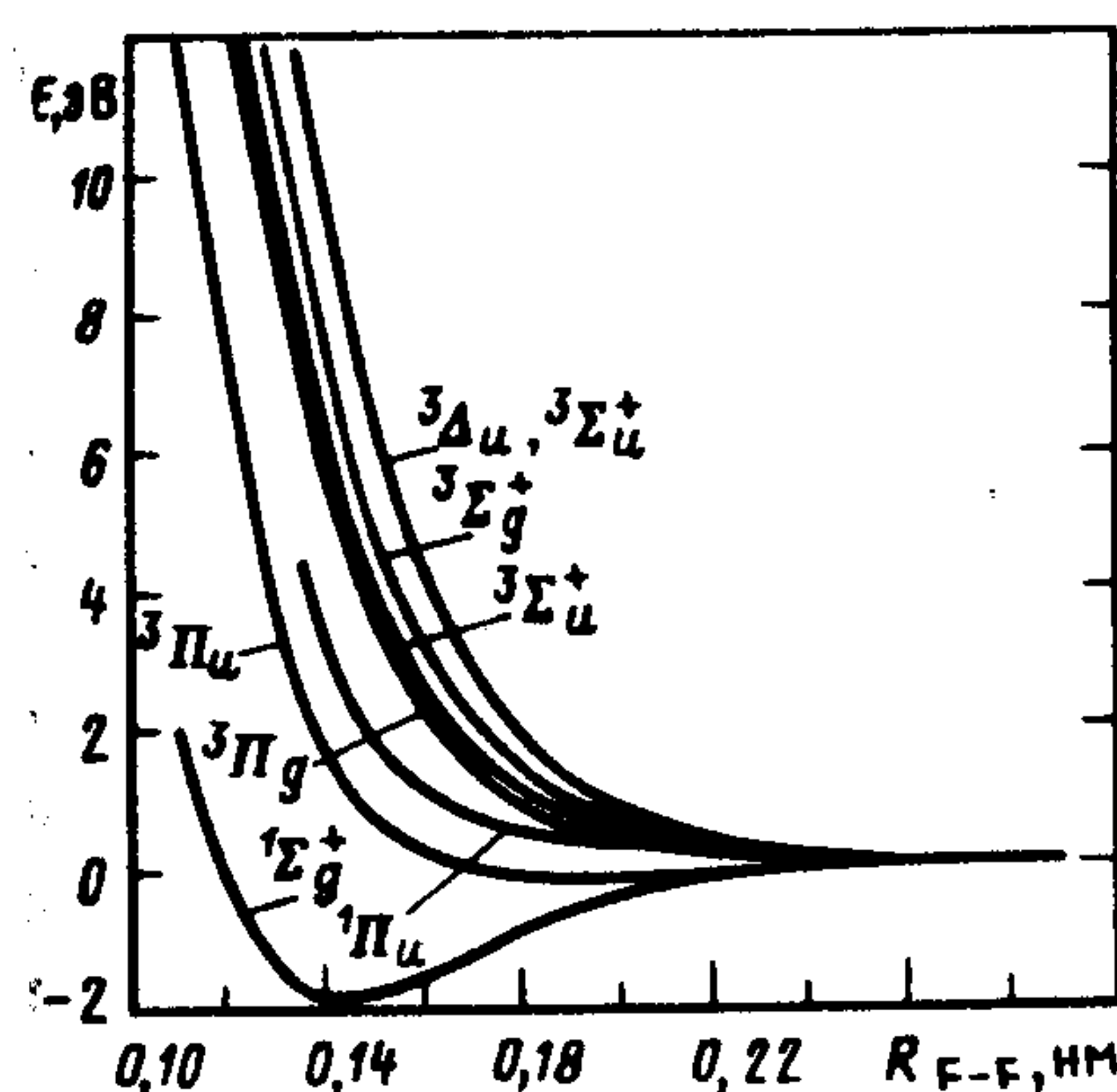
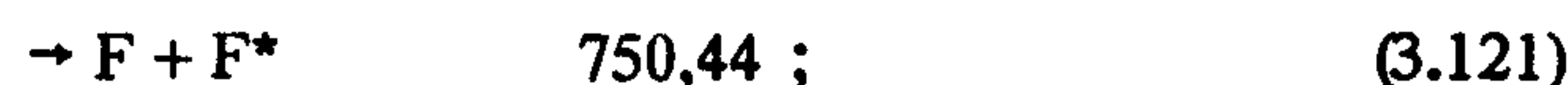
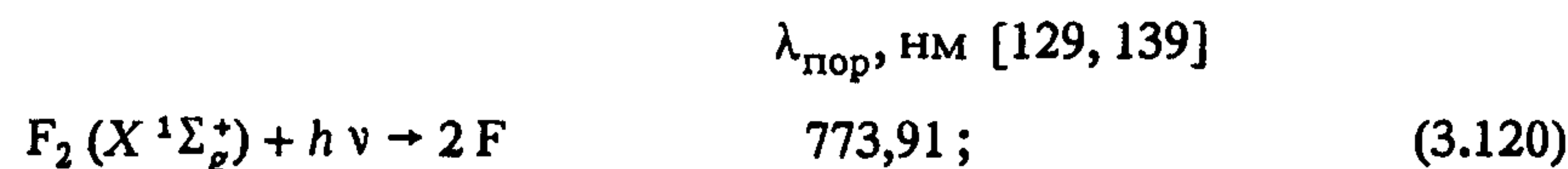


Рис. 3.29. Кривые потенциальной энергии F<sub>2</sub> (расчет) [130]

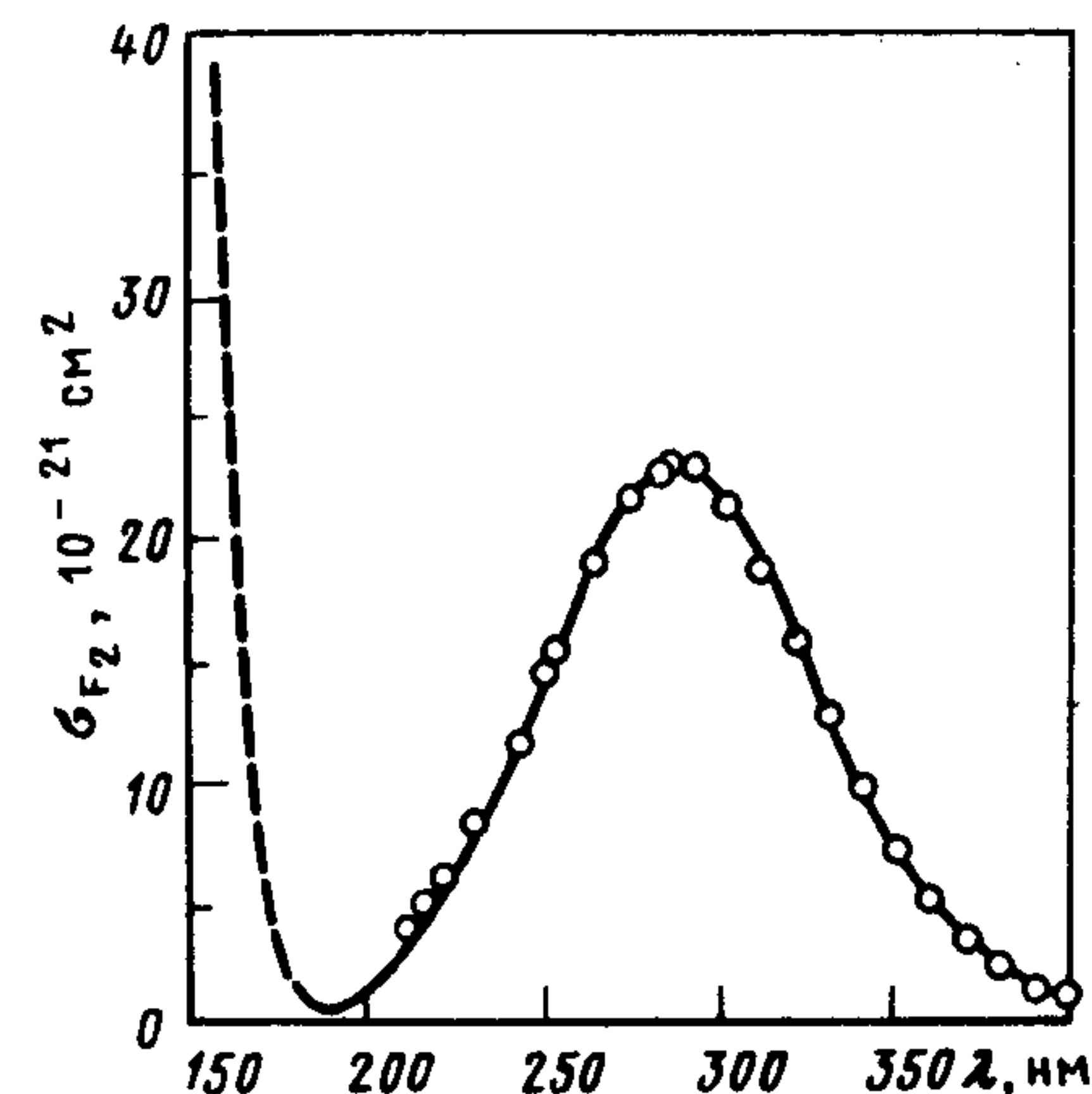


Рис. 3.30. Спектр поглощения F<sub>2</sub>; T=293 К (по данным [36, с. 147; 233])



$$(J = 5/2 \div 1/2), F \equiv F(2p^5 \ ^2P_{3/2}), F^* \equiv F(2p^5 \ ^2P_{1/2}).$$

Можно утверждать, что от порога поглощения до λ = 111 нм практически единственный первичный процесс фотолиза – фотодиссоциация F<sub>2</sub> на 2F (2p<sup>5</sup> <sup>2</sup>P<sub>J</sub>). Состояние A <sup>1</sup>Π, переход в которое из X, 0 определяет главным образом поглощение, сходится к 2F, поэтому, возможно, продуктами фотораспада F<sub>2</sub> в этой полосе являются 2F, а не F+F\* (см. аналогичные процессы в Cl<sub>2</sub> и HCl). Какие состояния атомов F образуются при фотораспаде F<sub>2</sub> в более коротковолновой части спектра – сказать невозможно, поскольку там могут иметь место слабые запрещенные или двухэлектронные переходы (см. п. 3.5.1), соотношение интенсивности которых при различных длинах волн неизвестно. При λ = 400 нм, видимо, имеется очень слабое континуальное поглощение, соответствующее переходу <sup>3</sup>Π<sub>ou</sub><sup>+</sup> ← X, 0 [79]. Продуктами фотораспада F<sub>2</sub> здесь должны быть F+F\*.

Какими-либо количественными данными по первичным и вторичным процессам фотолиза F<sub>2</sub> при λ < 111 нм мы не располагаем. О них можно судить на основании энергетических соображений, по разрозненным данным о люминесценции некоторых



состояний и уширении вращательных линий (см. [79] и сс.) и на основании аналогии с фотохимией других галогенов. Как и в  $\text{Cl}_2$ , люминесцируют преимущественно состояния симметрии  $^1\Sigma_u^+$  (см. [79] и сс.). В присутствии инертных газов наблюдается интенсивная люминесценция  $\lambda_{\text{max}} = 158 \text{ нм}$ , отнесенная по аналогии с другими галогенами предположительно к переходу  $D'^3\Pi_2 \rightarrow A'^3\Pi_2$  [162]. Первое, по-видимому, самое низкое из ионно-парных состояний, второе сходится к  $2F$  ( $2p^5 \ ^2P_{3/2}$ ).

**Рекомбинация с излучением фрагментов  $F_2$ .** Никакими количественными данными об этих процессах мы не располагаем. Можно ожидать, что при  $T = 300 \text{ К}$  рекомбинация атомов  $F$  ( $2p^5 \ ^2P_J$ ) протекает преимущественно темновым образом, т. е. выход хемилюминесценции



$k_{125}/k_{126}$  ничтожно мал. При высоких температурах следует ожидать инверсную диссоциацию по состоянию  $A \ ^1\Pi_u$ . Расчет константы скорости этого процесса произвести с достаточной достоверностью пока невозможно из-за отсутствия данных о КПЭ этого состояния и о зависимости дипольного момента перехода  $A \rightarrow X$  от  $R_{F-F}$ .

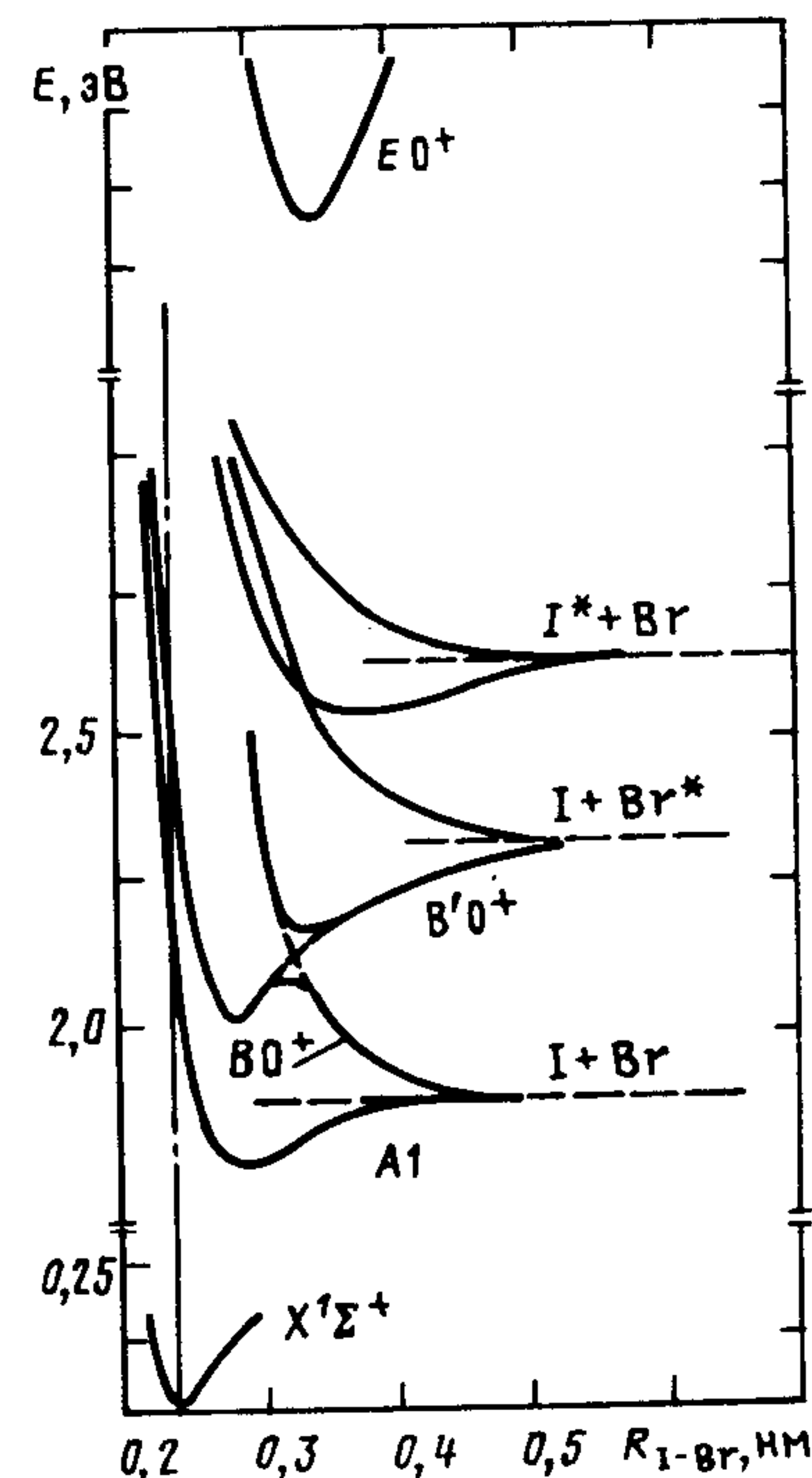
Механизм рекомбинации с излучением других фрагментов  $F_2$  должен быть очень сложным. Предсказать его даже в общих чертах не представляется возможным из-за отсутствия необходимых данных.

### 3.9. ИНТЕРГАЛОГЕНИДЫ

#### 3.9.1. Общий обзор

Свойства возбужденных состояний интергалогенидов  $X_1X_2$  ( $X_i = \text{I, Br, Cl, F}$ ) и галогенов очень схожи. Имеются только три существенных различия: 1) отсутствует симметрия по отношению к инверсии ( $g, u$ ); 2) вместо двух существуют четыре предела диссоциации, соответствующих тонкой структуре атомов галогенов; 3) число состояний, сходящихся к этим четырем пределам, увеличивается с 23 до 27. Эти три различия приводят к заметному усложнению и без того сложной картины КПЭ: из-за понижения симметрии и увеличения числа пределов диссоциации увеличи-

Рис. 3.31. Кривые потенциальной энергии  $\text{IBr}$  (по данным [58, 111, 114, 117])



вается количество запрещенных пересечений (см., например, рис. 3.31).

Свойства возбужденных состояний  $X_1X_2$  изучены недостаточно полно, поэтому приводить корреляционную диаграмму для них, подобную корреляционной диаграмме галогенов (см. рис. 3.14), не будем. Отметим только, что к пределам  $X_1(2P_{3/2}) + X_2(2P_{3/2})$ , как и в галогенах, адиабатически сходится десять

состояний:  $0^+$  (два состояния),  $0^-$  (2), 1 (3), 2 (2), 3 (1); к  $X_1(2P_{1/2}) + X_2(2P_{3/2})$  и  $X_1(2P_{3/2}) + X_2(2P_{1/2})$  — по семь:  $0^+$  (2),  $0^-$  (2), 1 (2), 2 (1); к  $X_1(2P_{1/2}) + X_2(2P_{1/2})$  — три состояния  $0^+$ ,  $0^-$ , 1 [89]. Во всех  $X_1X_2$ , кроме  $\text{IF}$ ,  $\text{BrF}$ , второе снизу состояние симметрии  $0^+$  сходится адиабатически к  $X_1(2P_{1/2}) + X_2(2P_{3/2})$ , а энергия возбуждения  $X_1(2P_{1/2})$  меньше, чем  $X_2(2P_{1/2})$  ( $X_1$  легче, чем  $X_2$ ); у  $\text{IF}$ ,  $\text{BrF}$  — наоборот. Одно из адиабатических валентных состояний симметрии  $0^+$ , обозначаемое обычно  $Y \ 0^+$ , является отталкивательным и сходится к  $X_1(2P_{3/2}) + X_2(2P_{3/2})$  [136].

Известные ионно-парные состояния  $X_1X_2$ , так же как и в галогенах, образуют ярусы, сходящиеся к  $X_1^+(^3P_{2,1,0}; ^1D; ^1S) + X_2^-(^1S)$ , причем потенциал ионизации  $X_1$  меньше, чем  $X_2$ , а сродство к электрону  $X_2$  больше, чем у  $X_1$  ( $X_1$  тяжелее, чем  $X_2$ ). Более низкая, чем у галогенов, симметрия приводит к большему числу запрещенных пересечений ионно-парных и ридберговских состояний и большей скорости индуцированных соударениями неадиабатических переходов.

Оптические переходы в ридберговские состояния у исследованных к настоящему времени  $X_1X_2$  наблюдаются при мень-



ших энергиях фотонов, чем переходы в ионно-парные; это отличает  $X_1 X_2$  от галогенов. Первые серии ридберговских состояний сходятся, как и у галогенов, к ионам  $X_1 X_2^+$  ( $^2P_{3/2}$ ,  $^2P_{1/2}$ ) (в терминах  $\Lambda$ -S-связи).

Следует помнить, что разделение на ридберговские и ионно-парные состояния в интергалогенидах, так же как и в галогенах, условно. Ридберговскими они являются только во франк-кондоновской зоне; при больших  $R_{X_1-X_2}$  из-за действия правила непересечения у этих состояний должен быть ионно-парный характер.

Замешивание состояний одинаковых типов симметрии в области квазипересечений валентных состояний очень разное в различных  $X_1 X_2$  – совсем слабое в  $ClF$  и заметно сильнее в  $ICl$ ,  $IBr$ ,  $BrF$  [136]. Однако ни в одной из исследованных молекул оно не настолько сильно, чтобы вероятность адиабатических процессов (см. п. 1.2.8 и ниже) была ничтожна.

Общее впечатление об остальных свойствах возбужденных состояний  $X_1 X_2$  можно получить, ознакомившись с п. 3.5.1 и 3.9.2 – 3.9.7.

### 3.9.2. Монобромид иода $IBr$

Свойства возбужденных состояний  $IBr$  изучаются интенсивно относительно недавно, и каждый год информация о них становится все полнее. Пока же она не слишком подробна. Достаточно точные КПЭ построены для небольшого числа возбужденных состояний: для четырех из 27 валентных состояний, сходящихся к компонентам тонкой структуры атомов  $I$  и  $Br$ , и четырех из 20 ионно-парных состояний, сходящихся к  $I^+$  ( $^3P_{2,1,0}$ ;  $^1D$ ;  $^1S$ ) +  $Br^-$  ( $^1S$ ). Неэмпирические расчеты возбужденных состояний  $IBr$  нам неизвестны: точность их пока не может быть достаточно высока.

Спектры поглощения  $IBr$  измерены плохо. Одна из причин этого – присутствие в  $IBr$  небольших количеств  $I_2$  и  $Br_2$ :



При  $T = 295$  К  $p_{I_2}, p_{Br_2} / p_{IBr} + p_{I_2} + p_{Br_2} = 0,04$  [220]. В литературе имеются количественные спектры поглощения  $IBr$  в спектральной области  $\lambda = 600 \div 220$  и  $200 \div 110$  нм (рис. 3.32). Точность данных, приведенных на рис. 3.32, установить во всей спектральной

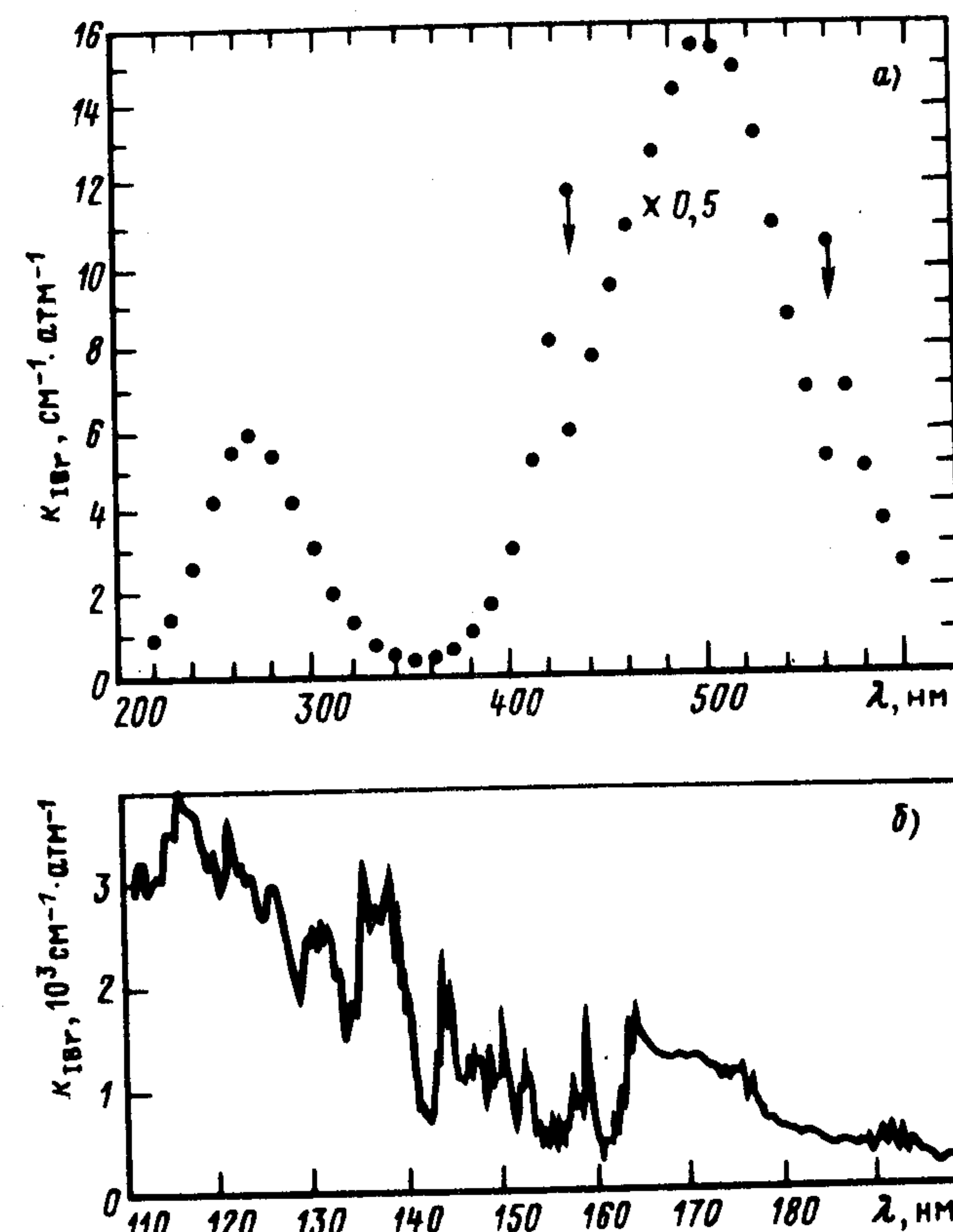


Рис. 3.32. Спектр поглощения  $IBr$ : спектральное разрешение  $\Delta\lambda = 0,3$  нм (б);  $T = 298$  К (а),  $293$  К (б); а – [368 а]; б – [9]

области сложно. При  $\lambda \gtrsim 500$  нм и  $\lambda \approx 450 \div 360$  нм  $k_{IBr}(\lambda)$ , возможно, завышено из-за пренебрежения авторами [368а] поглощением  $I_2$  и  $Br_2$ . В остальной области спектра влиянием на спектр поглощения  $IBr$  равновесных концентраций  $I_2$  и  $Br_2$  можно пренебречь, поскольку доля их мала, а сечения поглощения  $IBr$ ,  $I_2$  и  $Br_2$  различаются не слишком сильно (см. пп. 3.5.1, 3.6.1). На основании близости  $k_{Br_2}(\lambda)$  и  $k_{Cl_2}(\lambda)$ , измеренных в [368а] и в

других работах, можно надеяться, что погрешность  $k_{IBr}(\lambda)$  или  $\lambda = 500 \div 450$  и  $360 \div 220$  нм не выше 10–20%. Отметим все же, что значения  $k_{IBr}(\lambda)$ , измеренные в [368а] и другими авторами (см. [58, 220] и сс.), различаются на 30%.



Таблица 3.8. Свойства некоторых состояний  $^{127}\text{I } ^{79}\text{Br}$  (см. примечания)

Конфигурация	2440	{ 2431 }	{ 2431 }	{ 2431 }
Тип симметрии	$X 0^+$	$A' 2 (^3\Pi)$	$A 1 (^3\Pi)$	$B 0^+ (^3\Pi)$
$T_e$ , эВ	0	—	1,532 [2606]	2,00
$E_B$ , эВ	0	—	—	~2,5
$\omega_e$ , $\text{см}^{-1}$	268,64	—	136,61 [2606]	142,5
$\omega_e x_e$ , $\text{см}^{-1}$	0,814	—	1,623 [442]	2,37
$B_e$ , $10^{-2} \text{ см}^{-1}$	5,683	—	3,8	4,32
$D_0$ , эВ (adiaбатическая)	1,818	>0,295	>0,295	0,132 [147]
Пределы диссоциации	—	$I + Br$	—	$I + Br^*$
адиабатической	—	$I + Br$	—	$I + Br$
Характер состояния	C	C	C	C
$R_e$ , нм	0,247	—	0,336 [2606]	—
$\tau_{ж}$ , с	—	—	—	См. п. 3.9.2
$\tau_{рад}$ , с	—	—	—	$1,4 \cdot 10^{-6}$ [225]
Наблюдаемые переходы	—	$\{D' \rightarrow A'\}$ $\{\lambda_{\max} \approx 385 \text{ нм}\}$	$A \leftrightarrow X$	$B \leftrightarrow X$

Примечание. Данные для ионно-парных состояний взяты из [117].

Согласно данным [9], зависимость от давления сечения поглощения  $\text{IBr}$  в области  $\lambda = 190 \div 161 \text{ нм}$ , соответствующей переходам на высокие колебательные уровни состояния  $0^+$ , слаба, и закон Бугера–Ламберта–Бера соблюдается достаточно точно. Из-за малости колебательного кванта  $\text{IBr} (X0^+)$  ( $\omega_e = 268 \text{ см}^{-1}$ , заселенность  $X$ ,  $\nu''$  при  $T = 295 \text{ К}$  составляет 0,73 ( $\nu'' = 0$ ); 0,20 ( $\nu'' = 1$ ); 0,05 ( $\nu'' = 2$ ); 0,015 ( $\nu'' = 3$ ) [225]) спектр поглощения  $\text{IBr}$  должен очень сильно зависеть от температуры. Все приведенные ниже границы спектральных областей относятся к переходам с  $X$ , 0. Приведенные в табл. 3.8 данные относятся к  $^{127}\text{I } ^{79}\text{Br}$ ; распространенность  $^{127}\text{I } ^{79}\text{Br}$  и  $^{127}\text{I } ^{81}\text{Br}$  в природе примерно одинакова.

Первичные процессы фотолиза  $\text{IBr}$ . При энергии фотона, меньшей  $I_p$  (9,79 эВ,  $\lambda = 126,63 \text{ нм}$ ), энергетически возможны следующие процессы фотораспада  $\text{IBr}$ :

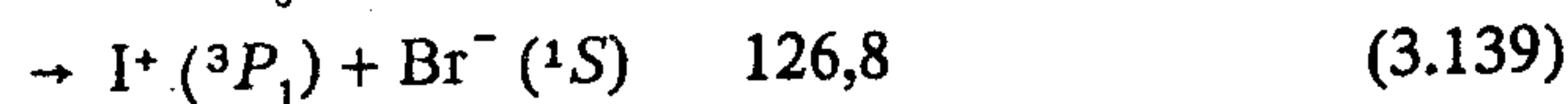
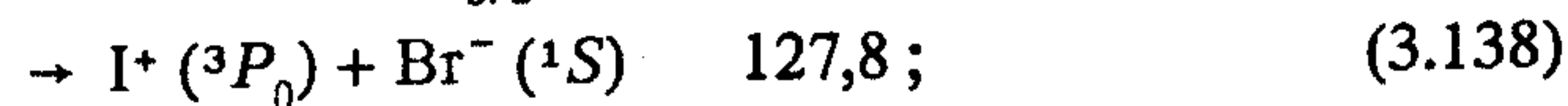
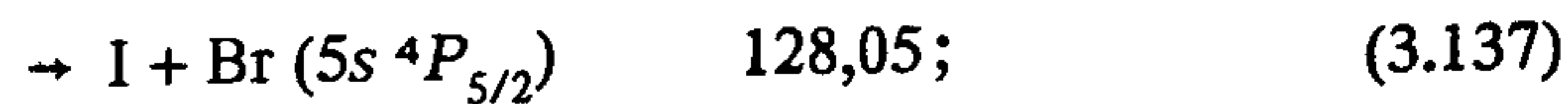
к табл. 3.1, 3.3, 3.4)

{ 2431 }	—	—	—	—
$B' 0^+$	$E 0^+$	$\beta_1$	$+ 0^+$	$G1$
2,11 [137]	4,896	4,898	5,627	5,703
~4,6	—	—	—	—
123 [137]	119,4	122,1	128,8	128,5
4,4 [137]	0,206	0,255	0,363	0,319
3,23 [137]	2,985 [114]	2,932 [114]	—	3,064
0,16	4,03	4,03	4,10	4,10
$I + Br$	$I^* (^3P_2) + Br^- (^1S)$	$Br^- (^1S)$	$I^* (^3P_0) + Br^- (^1S)$	$I^* (^3P_1) + Br^- (^1S)$
$I + Br^*$	—	—	—	—
C	C	C	C	C
0,328	0,305	0,343	0,339	0,336
—	—	—	—	—
—	—	—	—	—
$B' \leftrightarrow X$	—	—	—	—

щие процессы фотораспада  $\text{IBr}$ :

	$\lambda_{\text{пор}}$ , нм ( $T = 0 \text{ К}$ )	
$\text{IBr} (X0^+) + h\nu \rightarrow I + Br$	681,96;	(3.128)
$\rightarrow I + Br^*$	544,94 ;	(3.129)
$\rightarrow I^* + Br$	449,16;	(3.130)
$\rightarrow I^* + Br^*$	382,71	(3.131)
$\rightarrow I (5p^4 6s^4 P_{5/2}) + Br$	144,31 ;	(3.132)
$\rightarrow I (6s^2 P_{3/2}) + Br$	141,33 ;	(3.133)
$\rightarrow I^* (^3P_2) + Br^- (^1S)$	139,3 <sup>a</sup> ;	(3.134)
$\rightarrow I (5p^4 6s^4 P_{5/2}) + Br^*$	136,68 ;	(3.135)
$\rightarrow I (6s^4 P_{1/2}) + Br$	132,34	(3.136)





[<sup>a</sup> получено как  $D_0^X + I_p^I - A_{\text{Br}}$ , где  $A_{\text{Br}}$  – сродство к электрону атома Br;  $\text{I} = \text{I} (5p^5 \ ^2P_{3/2})$ ,  $\text{I}^* = \text{I} (5p^5 \ ^2P_{1/2})$ ;  $\text{Br} = \text{Br} (4p^5 \ ^2P_{3/2})$ ;  $\text{Br}^* = \text{Br} (4p^5 \ ^2P_{1/2})$ ].

Процессы фотораспада  $\text{IBr}$  относительно неплохо исследованы только в спектральной области  $\lambda = 530 \div 445$  нм. Во всех других областях спектра о них можно судить лишь по имеющимся немногочисленным сведениям о квантовых выходах люминесценции и энергетическим соображениям.

Спектральная область  $\lambda = 814 \div 682$  нм,  $E = 1,52 \div 1,82$  эВ. В спектральной области имеют место малоинтенсивные переходы на уровни состояния  $\text{A1} (^3\Pi)$ , сопровождающиеся люминесценцией и стимулированными столкновениями процессами. Оптические переходы в другие состояния сильно запрещены и в спектре поглощения из  $X$ ,  $v$  никак не проявляются. Информацией о временах жизни  $\text{A}$ ,  $v$  и константах скорости мы не располагаем.

Спектральная область  $\lambda = 682 \div 662$  нм,  $E = 1,82 \div 1,87$  эВ. В этой области спектра должен наблюдаться переход на отталкивательную часть состояния  $\text{A}$ , сопровождающийся его диссоциацией на  $\text{I} + \text{Br}$ . Переход этот, однако, малоинтенсивен, и какой-либо информацией о спектре поглощения в этой области спектра мы не располагаем.

Спектральная область  $\lambda = 662 \div 588$  нм,  $E = 1,87 \div 2,22$  эВ [225]. При температурах, близких к комнатной, переход  $B, v' \leftarrow X, v''$  удается наблюдать при  $\lambda = 660 \div 648$  нм; заселяются уровни  $B, v = 0 \div 5$  [225]. Из-за правила непересечения взаимодействия диабатических состояний  $\tilde{B}0^+$ , сходящегося к  $\text{I} + \text{Br}^*$ , и  $\text{Y}0^+$  (обозначения см. в [136]), сходящегося к  $\text{I} + \text{Br}$ , приводит к появлению "фальшивого предела" диссоциации при  $\lambda \approx 595$  нм.

Для радиационного времени жизни  $B, v$  имеются только оценочные данные  $1/\tau_{\text{рад}}^{B,v} = 7,1 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$  (см. [225] и сс.). Уровни  $B, v = 2 \div 4$  подвержены быстрым гомогенной и гироскопической преддиссоциациям. Гомогенная преддиссоциация обусловлена просачиванием через потенциальный барьер, скорость ее быстро увеличивается с номером  $B, v$ . Для уровней с  $J = 0$   $1/\tau_{\text{ж}}^{B,v} =$

$= 23 (v=2); 140 (v=3); 2800 (v=4)$  (все в  $10^5 \text{ с}^{-1}$ ) [225] соответственно падает и  $\Phi_{\text{л}}^{B,v}$ . Гироскопическая преддиссоциация вызвана, по-видимому, взаимодействием с состоянием  $1 (^1\Pi)$ , сходящимся к  $\text{I} + \text{Br}$ ; ее удалось наблюдать для  $B, v = 2 \div 3$ . Значения  $k_v$  [см. формулу (1.87)] не слишком велики ( $1,1 \cdot 10^4$  и  $2,1 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$  для  $B, v$  равного 2 и 3 соответственно), однако из-за малого вращательного кванта  $X, 0$  (при  $T=293 \text{ К}$  максимальная заселенность наблюдается у  $J'' = 45$ , а в спектре поглощения наблюдаются уровни с  $J' = 100$  [225]) скорость гироскопической преддиссоциации велика. Поэтому  $\Phi_{\text{л}}^{B,v}$  невелик; при  $J' = 45$   $\Phi_{\text{л}}^{B,2}$  должен быть равен 0,03.

В диапазоне энергий фотона от соответствующей диссоциации состояния  $B\lambda \approx 595$  нм, и до нижнего колебательного уровня адиабатического состояния  $B, 0$   $\lambda \approx 588$  нм, при  $T = 0 \text{ К}$  имеет место переход в отталкивательную часть состояния  $B0^+$ , сопровождающийся его диссоциацией. Никакими данными о фотопроцессах в этой области спектра мы не располагаем.

Спектральная область  $\lambda \approx 588 \div 545$  нм,  $E = 2,22 \div 2,27$  эВ [137, 225, 266]. Взаимодействие состояний  $\tilde{B}0^+$  и  $\text{Y}0^+$  не слишком сильно (матричный элемент взаимодействия состояний  $\text{Y}$  и  $\tilde{B}$  (см. п. 1.2.1)  $V_{\text{Y}\tilde{B}} = 225 \text{ см}^{-1}$ ), и адиабатические КПЭ, представленные на рис. 3.31, являются недостаточно точным приближением. Действительно, в спектре поглощения  $\text{IBr}$  в обсуждаемой области спектра есть две прогрессии полос, относимых к переходам  $B, v' = 8 \div 27 \leftarrow X, v''$  и  $B, v' = 8 \div 28 \leftarrow X, v''$  (см. рис. 1.5, д) [137, 225]; энергия колебательных уровней  $B, v$  не может быть описана формулой

$$E_{B,v} = T_e^{B'} + \omega_e^{B'} (v + 1/2) - \omega_e x_e (v + 1/2)^2 + \dots$$

с  $v = 0$ ; необходимо, чтобы минимальное значение  $B, v = 8$  (см. [225] и сс.).

Уровни  $B, v > 8$  в спектре люминесценции не проявляются,  $\Phi_{\text{л}}^{B,v \gg 8}$  ничтожен. Данными о  $\Phi_{\text{л}}^{B,v \gg 8}$  мы не располагаем; известно, что эта люминесценция имеет место, и  $\Phi_{\text{л}}^{B,v}$  меняется от заметных значений (по-видимому, десятки процентов) до ничтожно малых (см. [266] и сс.). Интенсивность люминесценции определяется отношением скоростей радиационного и безызлучательного распадов  $B, v$ ; теория последнего развита в [137]. Показано, что скорость распада уровней адиабатического состояния  $B'$  определяется, как и положено, взаимодействием уровней с одина-



ковым значением  $J$  состояний  $B'$  и  $B$  вне зависимости от того, какому колебательному уровню они принадлежат. Если имеется случайное совпадение энергии уровней с одинаковым  $J$ , то они взаимодействуют слабо (не расталкиваются!), и их можно точно отнести к состояниям  $B'$  или  $B$ . Если разница в их энергии  $\Delta E$  велика, они как бы сильно взаимодействуют и отталкиваются; в этом случае скорость преддиссоциации  $B'$ ,  $v$ ,  $J$  велика и равна  $1/\tau_{\text{пред}} \sim \Delta E^2$ . Предсказания теории прекрасно совпадают с экспериментом (см. [266] и сс.).

Спектральная область  $\lambda \approx 545 \div 445$  нм,  $E = 2,27 \div 2,7$  эВ [58, 161, 220]. От порога диссоциации  $\text{IBr}$  на  $\text{Br}^* + \text{I}$  и до 480 нм поглощение, как и полагают авторы [161], определяется, главным образом, переходом в отталкивательную часть состояний  $B$ . Адиабатически коррелируя с  $\text{I} + \text{Br}$ , состояние  $B$  с вероятностью 0,62 ( $\lambda = 530$  нм) – 0,78 ( $\lambda = 480$  нм), согласно предсказаниям теории, распадается диабатически, т. е. по каналу (3.129) [161]. Наряду с переходом  $B \leftarrow X$ ,  $\psi''$  в области спектра  $\lambda = 530 \div 480$  нм наблюдается и переход в другие, видимо, типа симметрии 1 состояния [220], сходящиеся как к  $\text{Br} + \text{I}$ , так и к  $\text{Br}^* + \text{I}$ ; во

всяком случае, при  $\lambda = 530$  нм  $\Phi_{\text{Br}^*}^{\text{Br}_2}(\lambda)$  выше, чем 0,62, а при  $\lambda = 480$  нм ниже, чем 0,78 (рис. 3.33). Приведенная выше интерпретация нуждается в проверке, хотя данные  $\Phi_{\text{Br}^*}^{\text{Br}_2}(\lambda)$  (см. рис. 3.33) достоверны, поскольку проверялись многократно.

Спектральная область  $\lambda = 445 \div 200$  нм,  $E = 2,27 \div 6,20$  эВ [58, 93]. Мы не располагаем никакой количественной информацией о спектрах поглощения и фотопроцессах в этой области спектра. Известно только, что поглощение фотонов не приводит при  $\lambda > 300$  нм к фотораспаду  $\text{IBr}$  на  $\text{I}^* + \text{Br}$  и  $\text{I}^* + \text{Br}^*$  из-за, как полагают авторы [93], малых ФФК переходов в состояния, сходящиеся к этим продуктам, или действий правила непересечения (см. рис. 3.31). Поглощение в этой спектральной области обусловлено, по-видимому, как и для  $\text{I}_2$ , двухэлектронными переходами (этим и объясняется их малая интенсивность) в отталкивательные состояния, диссоциирующие на  $\text{I}(\text{I}^*) + \text{Br}(\text{Br}^*)$ ; большую роль при этом могут играть неадиабатические процессы.

Спектральная область  $\lambda = 200 \div 126,6$  нм,  $E = 6,20 \div 9,79$  эВ [9, 166, 167]. Первые полосы поглощения  $\text{IBr}$  в ВУФ-области спектра соответствуют переходам в ридберговские состояния  $C_1 [243 \text{ } ^2\text{P}_{3/2}]_C 6s0 \text{ } \Pi_{2,1}$  ( $\lambda_{00} \approx 193,4$  нм) и  $D_1 [243 \text{ } ^2\text{P}_{1/2}]_C 6s0 \text{ } \Pi_{0,1}$  ( $\lambda_{00} \approx 177,3$  нм). 0–0-переход в следующие по энергии ридбергов-

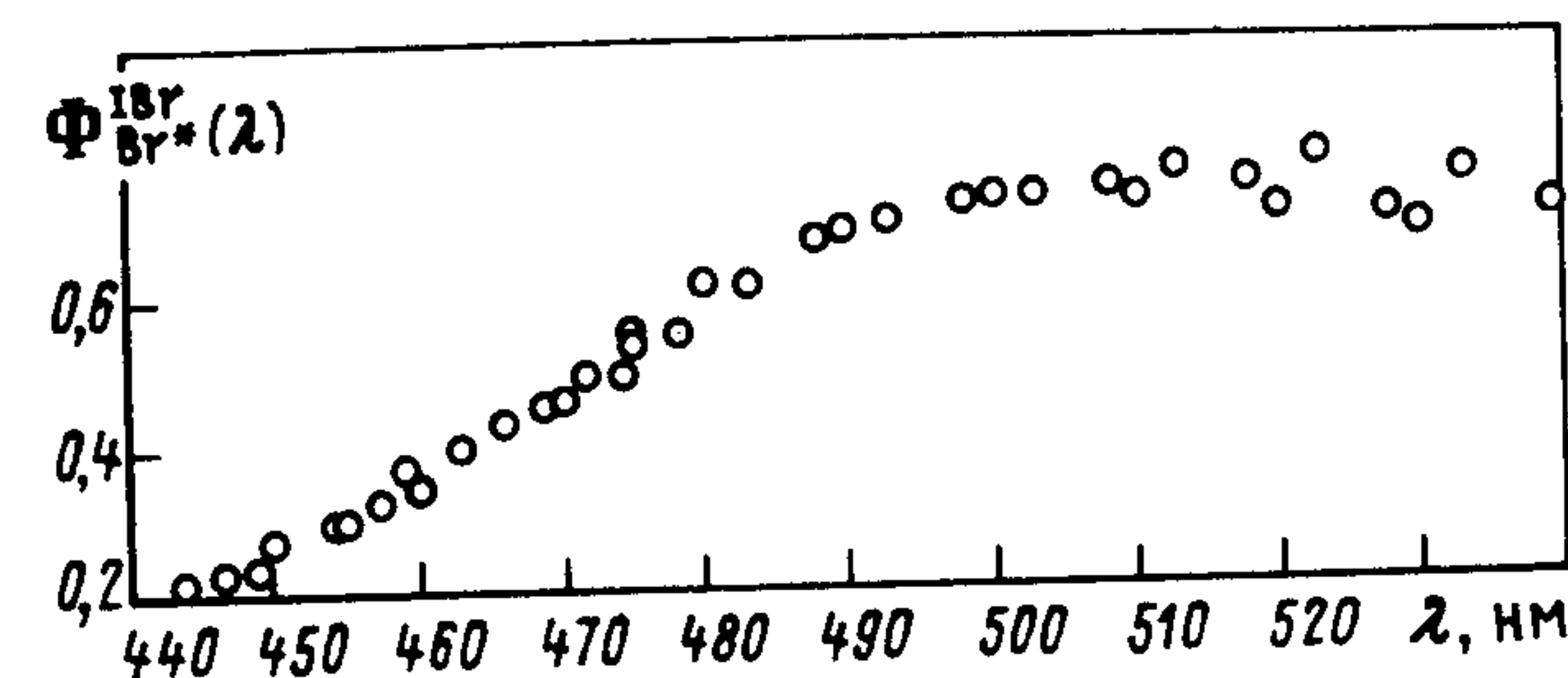


Рис. 3.33. Спектральная зависимость абсолютного квантового выхода образования атомов  $\text{Br}^*$  при фотолизе  $\text{IBr}$ :

$T = 300$  К,  $p > 1$  кПа (по данным [220, 344])

ские состояния  $E_1 [243 \text{ } ^2\text{P}_{3/2}]_C 6p0 \text{ } \Pi_{2,1}$ ,  $G_1 [243 \text{ } ^2\text{P}_{1/2}]_C 6p0 \text{ } \Pi_{0,1}$  приходится на  $\lambda_{00} \approx 165,0$  и  $\lambda_{00} \approx 153,7$  нм соответственно (см. подробнее в [166]). Полосы, соответствующие переходам в ридберговские состояния, накладываются на квазиконтинуум, подобный квазиконтинууму в галогенах и соответствующий переходам на высокие колебательные уровни ионно-парного состояния  $0^+ (^1\Sigma^+)$  и, возможно, других состояний.

Точные количественные данные о фотопроцессах в этой области спектра отсутствуют. Известно, что заселение уровней этих ионно-парных состояний сопровождается люминесценцией, спектр ее – квазиконтинуум  $\lambda = 500 \div 250$  нм с двумя максимумами  $\lambda \approx 360$  и  $445$  нм. В присутствии  $\text{He}$ ,  $\text{Ar}$ , как и в галогенах, практически все излучение сосредоточивается в переходе, отнесенном предположительно к  $D' 2 (^3\Pi) \rightarrow A' 2 (^3\Pi)$ ,  $\lambda_{\text{max}} \approx 385$  нм (см. [432] и сс.). Как и для галогенов, приведенными в литературе (см. [388] и сс.) константами скорости дезактивации ионно-парных состояний  $\text{IBr}$  надо пользоваться осторожно, поскольку многие из них получены при использовании грубых приближений (см. пп. 3.5.1; 3.5.2). Лучше других исследована фотолюминесценция  $\text{IBr}$  в переходе  $D' \rightarrow A'$  (предположительно, см. выше) [9]; измерен спектр возбуждения и  $\Phi_{\text{л}}^{D' \rightarrow A'}(\lambda)$ . Согласно данным [9], в присутствии аргона  $\Phi_{\text{л}}^{D' \rightarrow A'}(\lambda)$  не превышает 0,2. При  $\lambda \leq 144,3$  нм, возможно, имеет место фотораспад  $\text{IBr}$  по каналам (3.132)–(3.134), (3.136) [9].

Данные о процессах фотораспада  $\text{IBr}$  в этой области спектра имеются только для  $\lambda = 193$  нм, да и то качественные [167].

Здесь наблюдается фотораспад по каналам (3.130), (3.129), (3.128) (представлены в порядке убывания квантовых выходов).



**Рекомбинация с излучением фрагментов IBr.** Какие-либо данные об этих процессах отсутствуют. Можно утверждать, что при  $T = 300$  К рекомбинация с излучением атомов I и Br должна быть гораздо более медленным, чем темновая рекомбинация, процессом: вероятность заселения состояния B из-за наличия потенциального барьера ничтожно мала, радиационное время жизни состояния A1 ( $^3\Pi$ ) велико, а тушение его при столкновении с IBr и другими M, по-видимому, очень быстрый процесс (см. аналогичные данные по галогенам и ICl). При высоких температурах и относительно малых давлениях должна наблюдаться обращенная диссоциация (преддиссоциация) через состояние B (см. выше). Предэкспоненциальный множитель в константе скорости этого процесса не может быть больше, чем  $\tau_{\text{столкн}}^{I+Br} / \tau_{\text{рад}}^{B, \nu} \cdot 3 \cdot 10^{-10}$ , т. е.  $3 \cdot 10^{-17}$  фотон  $\text{см}^3 / (\text{част}^2 \cdot \text{с})$ , энергия активации, по-видимому, близка к 25 кДж/моль (см. рис. 3.30).

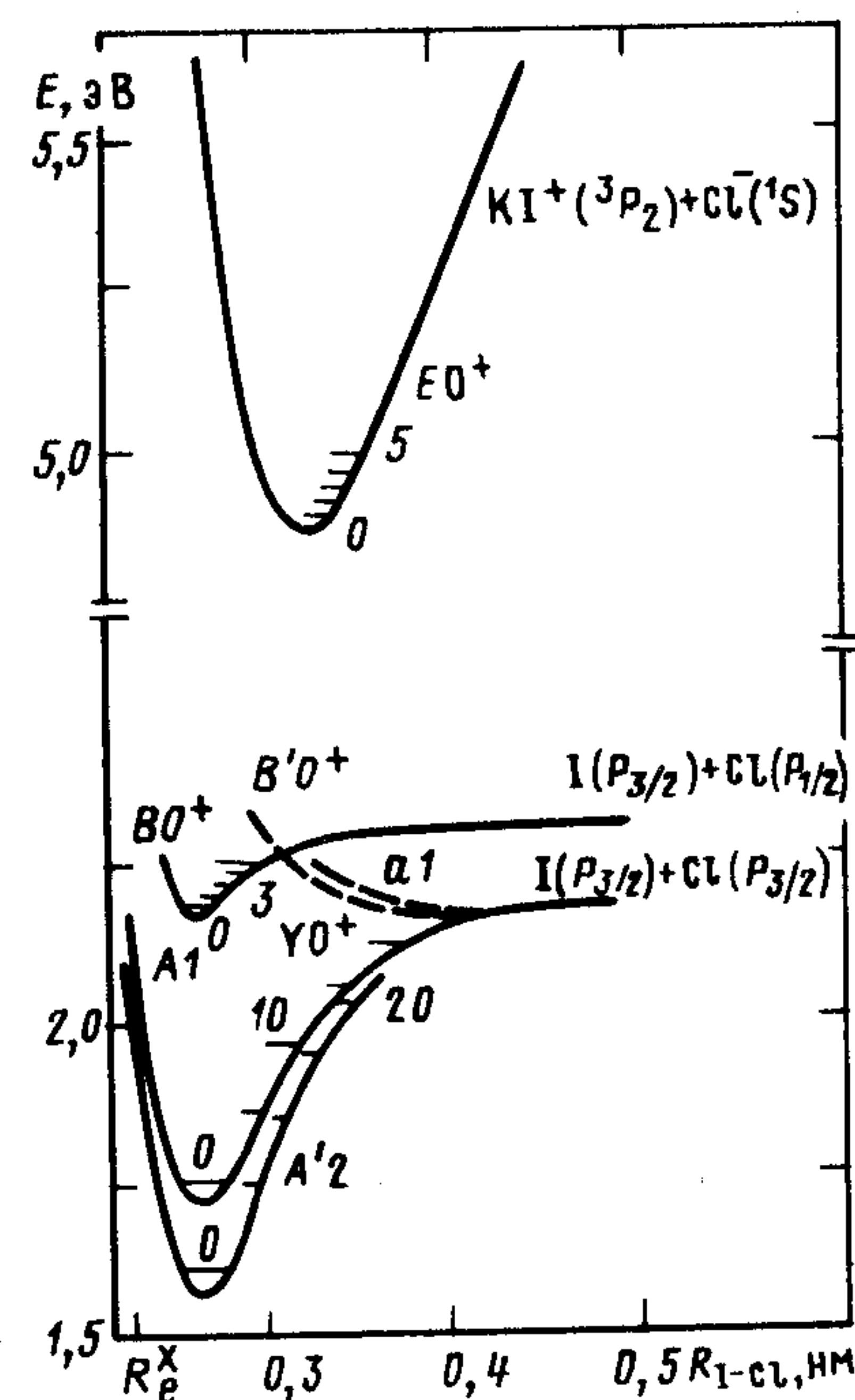
Все эти рассуждения правомерны, если обсуждаемые процессы описываются в рамках формальной кинетики теории переноса энергии (см. п. 2.2.3 и 3.5.3). Из-за отсутствия данных о скоростях спонтанных процессов распада состояний, сходящихся к  $I+Br^*$  и  $I^*+Br$ , оценка констант скорости этих процессов пока невозможна.

### 3.9.3. Монохлорид иода ICl

КПЭ молекулы ICl получены с той или иной степенью достоверности на основании экспериментальных данных только для шести из 27 состояний, сходящихся к компонентам тонкой структуры атомов I и Cl в основных состояниях, а именно для  $X0^+$ ,  $A'2$  ( $^3\Pi$ ),  $A1$  ( $^3\Pi$ ),  $a1$  ( $^3\Pi$ ),  $B0^+$  и  $B'0^+$  (для двух последних – весьма фрагментарно) и трех из 20 ионно-парных состояний (рис. 3.34 и табл. 3.9). Расчетные КПЭ имеются для упомянутых выше шести валентных состояний; погрешность расчета при  $R \approx R_e^X$  не выше 0,1 эВ, при изменении  $R$  – ухудшается [89].

Спектр поглощения ICl исследован не слишком хорошо. Как и в других тяжелых интергалогенидах и в галогенах, он должен очень сильно зависеть от температуры из-за малого колебательного кванта ICl ( $X0^+$ ) (при  $T = 295$  К заселенность  $X, \nu'' = 0, 1, 2, 3$  составляет 0,844; 0,131; 0,021; 0,0034 соответственно [147]). Необходимо учитывать также изменения равновесных концентраций ICl,  $I_2$ ,  $Cl_2$  при изменении температуры. Количественные данные имеются для спектральной области  $\lambda = 600 \div 220$  и  $189 \div$

Рис. 3.34. Кривые потенциальной энергии ICl (по данным [112, 113, 116, 262])



$\div 122$  нм (рис. 3.35); достоверность этих данных во всей этой области установить сложно: в области  $\lambda = 189 \div 122$  нм другие данные отсутствуют; при  $\lambda < 500$  нм погрешность  $k_{ICl}(\lambda)$ , возможно, не выше 10–20% (см. анализ погрешности данных [368a] в п. 3.9.2). При  $\lambda \gtrsim 500$  нм  $k_{ICl}(\lambda)$ , возможно, завышены из-за пренебрежения авторами [368a] поглощением  $I_2$ .

По данным авторов [10], при спектральном разрешении  $\lambda = 0,3$  нм и  $P_{ICl} < 0,5$  гПа закон Бугера–Ламберта–Бера в области спектра  $\lambda = 189 \div 122$  нм соблюдается удовлетворительно.

Все приведенные в табл. 3.9 данные относятся к  $^{127}I$   $^{35}Cl$ ; относительная распространенность  $^{127}I$   $^{35}Cl$  и  $^{127}I$   $^{37}Cl$  в природе равна 75 и 25% соответственно.

**Первичные процессы фотолиза ICl.** При энергии фотона, меньшей  $I_p$  (10,08 эВ,  $\lambda = 123,0$  нм [79]), энергетически возможны следующие процессы фотораспада ICl:

	$\lambda_{\text{пор}}, \text{нм}$	
ICl ( $X0^+$ ) + $h\nu \rightarrow I + Cl$	575,82 ;	(3.140)
$\rightarrow I + Cl^*$	548,07 ;	(3.141)
$\rightarrow I^* + Cl$	400,49 ;	(3.142)
$\rightarrow I^* + Cl^*$	386,87 ;	(3.143)
$\rightarrow I(5p^4 6s^4 P_{5/2}) + Cl$	138,90 ;	(3.144)
$\rightarrow I(5p^4 6s^2 P_{5/2}) + Cl^*$	137,22 ;	(3.145)
$\rightarrow I(6s^4 P_{3/2}) + Cl$	136,12 ;	(3.146)



Таблица 3.9. Свойства некоторых состояний  $^{127}\text{I}$   $^{35}\text{Cl}$  (см. примечания)

Конфигурация	2440	{ 2341 }	{ 2431 }	{ 2341 }
Тип симметрии	$X\ 0^+ (^1\Sigma^+)$	$A'\ 2 (^3\Pi)$	$A1 (^3\Pi)$	$a\ 1 (^3\Pi)$
$T_e$ , эВ	0	1,572 [116]	1,704 [116]	2,15 [112]
$\omega_e$ , $\text{см}^{-1}$	384,29	224,57 [116]	211,0 [116]	358,5 [112]
$\omega_e x_e$ , $\text{см}^{-1}$	1,501	1,882 [116]	2,12 [116]	1,272 [112]
$B_e$ , $10^{-2}\ \text{см}^{-1}$	11,42	—	8,48	—
$D_0$ , эВ (adiaбатическая)	2,1531	0,604 [116]	0,4729 [116]	0,025 [112]
Пределы диссоциации	I + Cl	adiaбатическая I + Cl	I + Cl	I + Cl
		adiaбатическая I + Cl	I + Cl	I + Cl
Характер	C	C	C	CC
$R_e$ , нм	0,2331	0,2665 [110]	0,2685 [110]	0,401 [112]
$\tau_{ж}$ , с	—	—	$>10^{-4}$ [218]	—
$\tau_{рад}$ , с	—	—	$>10^{-4}$ [218], $\nu = 3+20$	—
Наблюдаемые переходы	—	$D' \rightarrow A'$ , $\lambda_{\max} \approx 430\ \text{нм}$ [162]	$A \leftrightarrow X$	$a \leftrightarrow X$

Примечание. Данные для ионно-парных состояний взяты из [117].

$$\rightarrow \text{I}(6s\ ^2P_{3/2}) + \text{Cl}^* \quad 134,52; \quad (3.147)$$

$$\rightarrow \text{I}(6s\ ^4P_{1/2}) + \text{Cl} \quad 127,77; \quad (3.148)$$

$$\rightarrow \text{I}(6s\ ^4P_{1/2}) + \text{Cl}^* \quad 126,35; \quad (3.149)$$

$$\rightarrow \text{I}(6s\ ^4P_{3/2}) + \text{Cl} \quad 126,28; \quad (3.150)$$

$$\rightarrow \text{I}(6s\ ^4P_{3/2}) + \text{Cl}^* \quad 124,89. \quad (3.151)$$

Процессы фотораспада  $\text{ICl}$  не исследованы вовсе; сведения о них можно получить только по имеющимся данным (чаще ка-

к табл. 3.2 — 3.4)

2431	—	—	—	—	—	—
$B\ 0^+ (^3\Pi)$	$B'\ 0 (^3\Sigma^-)$ [89]	$E\ 0^+$	$D'\ 2$	$\beta_1$	$f_0^*$	$G\ 1$
2,154 [116]	{ 2,25 } [205]	4,843	4,848	4,848	5,57	5,648
204,27 [110]	{ 41 } [205]	165,7	173,8	170,3	184,4	184,8
0,949 [110]	—	0,298	0,557	0,468	0,731	0,674
8,72	—	5,72 [113]	—	—	5,78 [113]	—
0,132 [116]	{ 0,012 } [205]	4,153	4,150	4,147	4,250	4,227
I + Cl*	I + Cl	$\text{I}^+ (^3P_2) + \text{Br}^- (^1S)$	$\text{I}^+ (^3P_2) + \text{Br}^- (^1S)$	$\text{I}^+ (^3P_2) + \text{Br} (^1S)$	$\text{I}^+ (^3P_0) + \text{Br}^- (^1S)$	$\text{I}^+ (^3P_1) + \text{Br}^- (^1S)$
I + Cl	I + Cl*	—	—	—	—	—
C	CC	C	C	C	C	C
0,266	—	0,3255	0,335	0,3253	0,326	0,323
$\leq 4,2 \cdot 10^{-6}$ см. п.3.9.3	—	—	—	—	—	—
$4,2 \cdot 10^{-6}$	—	—	—	—	—	—
$\nu = 0,1$	—	—	—	—	—	—
$B \leftrightarrow X$	$B \rightarrow X$	$D' \rightarrow A'$ , $\lambda_{\max} \approx 430\ \text{нм}$ [162]	—	—	—	—

чественным) о люминесценции возбужденных состояний  $\text{ICl}$  и константах скоростей столкновительных процессов с их участием, а также из энергетических соображений.

Спектральная область  $\lambda \approx 705 \div 567\ \text{нм}$ ,  $E = 1,76 \div 2,15\ \text{эВ}$  [112, 218, 225]. Переход  $A$ ,  $\nu' \leftarrow X$ , 0 становится энергетически возможным при  $\lambda < 722\ \text{нм}$ , однако из-за малых ФФК его удалось наблюдать только при  $\lambda < 705\ \text{нм}$  (переход  $A$ ,  $\nu' > 3 \leftarrow X$ ,  $\nu'' = 0 \div 3$ ) [218]. Переход  $A' \leftarrow X$  строго запрещен и в спектрах поглощения или испускания не наблюдался. Перпендикулярные переходы в



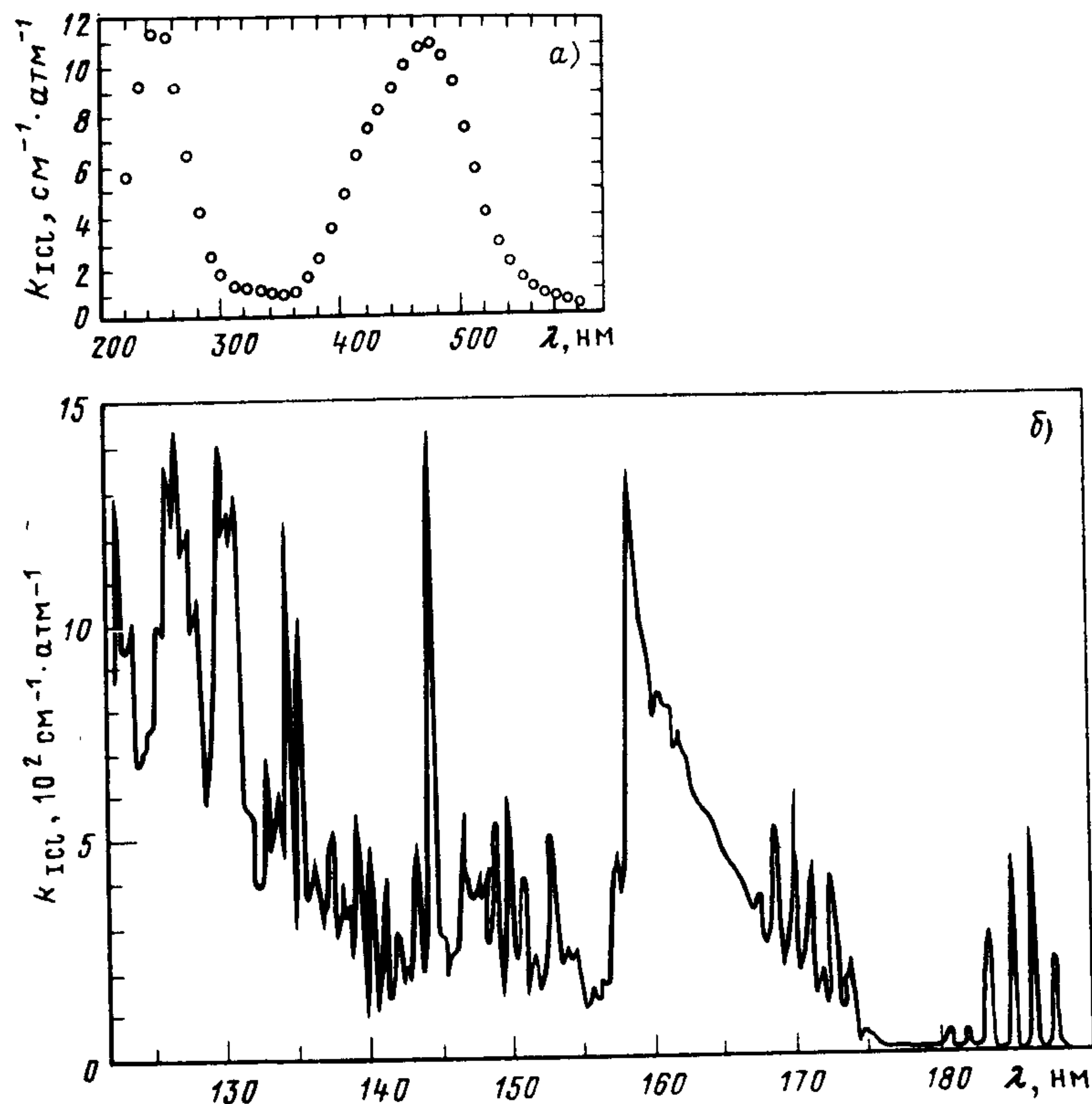


Рис. 3.35. Спектр поглощения ICl:  
а –  $T = 298$  К [368 а]; б –  $T = 293$  К, спектральное разрешение  $\Delta\lambda = 0,3$  нм [10]

ICl, как и в других интергалогенидах и галогенах, значительно слабее параллельных, а при энергии фотона, близкой к порогу перехода  $B, 0 \leftarrow X, 0$  ( $\lambda = 572$  нм), полосы, принадлежащие переходам  $A, v' \leftarrow X, 0$  и  $B, v' \leftarrow X, v'' > 0$ , перекрываются. Однако из-за большого различия ФФК этих переходов первые в обсуждаемой области спектра более интенсивны [225]. Информация о люминесценции состояния  $A$  и столкновительных процессов с его участием небогата; нам известно, что при давлениях порядка десятков паскалей время жизни  $A, v = 3 \div 20$   $\tau_{\text{ж}}^{A,v} = (1-3) \cdot 10^{-4}$  с [218], а люминесценция ICl ( $A, v$ ) тушится молекулами ICl значительно сильнее, чем люминесценция ICl ( $B, v$ ) [225]. Вблизи порога диссоциации ICl авторам [112] удалось наблюдать переходы на уровни состояния  $a1$  ( $^3\Pi$ ). Хотя ФФК прямого перехода  $a, v' \leftarrow X, v'' = 0 \div 3$  ничтожно малы, он может наблюдаться за счет

сильного замешивания уровней состояний  $A1$  и  $a1$ . Никаких сведений о  $\tau_{\text{рад}}^{a,v}$  нет. Можно сказать, что оно значительно больше  $\tau_{\text{рад}}^{A,v}$  хотя бы из-за частотного фактора  $\nu^3$  (см. п. 1.2.5). Основным канал его гибели – индуцированная столкновениями диссоциация.

Спектральная область  $\lambda \approx 576 \div 552$  нм,  $E = 2,15 \div 2,25$  эВ [205, 225, 263]. Так же как и у IBr, состояние ICl ( $B0^+$ ) имеет "фальшивый предел" диссоциации; он расположен при энергии немного большей энергии  $B, 3$  (см. рис. 3.33). Уровни  $B, v = 0, 1$  стабильны по отношению к преддиссоциации; их  $\tau_{\text{рад}}^{B,v} = 4,2 \cdot 10^{-6}$  с [225]. Уровень  $B, 2$  подвержен гироскопической преддиссоциации (см. п. 1.2.8),  $k_v = (1-4,3) \cdot 10^3$  с $^{-1}$ ; уровень  $B, 3$  – быстрым ( $1/\tau_{\text{ж}}^{B,3} > 5 \cdot 10^8$  с $^{-1}$ ) гомогенной (за счет подбарьерного просачивания) и гироскопической преддиссоциациям. Последняя вызывается, по-видимому, несколькими состояниями симметрии 1, и зависимость времени жизни уровней  $B, 3, J$  от  $J(J+1)$  сложная (см. [225] и сс.). Для уровней  $B, v = 1 \div 2$  удалось наблюдать индуцированное столкновениями с He, O $_2$ , Kr тушение люминесценции (по-видимому, преддиссоциацию) с константами скорости от  $10^{-13}$  см $^3$ /с ( $M = \text{He}, v = 1$ ) до  $6 \cdot 10^{-11}$  см $^3$ /с ( $M = \text{Kr}, v = 2$ ) [263].

Константа скорости самотушения уровней  $B, 1, 2$  значительно выше –  $2,1 \cdot 10^{-10}$  см $^3$ /с (см. [225] и сс.).

Спектральная область  $\lambda \approx 552 \div 548$  нм,  $E = 2,25 \div 2,26$  эВ. При энергии возбуждения ICl  $E_{\text{возб}} = 2,25$  эВ осуществляется квазипересечение КПЭ адиабатических состояний (2341)  $\tilde{B}0^+$  ( $^3\Pi$ ) и (2341)  $Y0^+$  ( $^3\Sigma^-$ ) [89]. Как и в IBr, выше этой энергии должны наблюдаться переходы на уровни адиабатического состояния  $\tilde{B}0^+$  и адиабатического  $B'0^+$ . Пока удалось это сделать только в области энергий 2,25–2,27 эВ. Наблюдаемые уровни приписаны состоянию  $B', v \leq 7$ , хотя верхние уровни находятся выше энергии диссоциации состояния уровней  $B, v, J = 0$  на  $I + \text{Cl}^*$  (2,262 эВ). Никакими данными о процессах распада этих уровней мы не располагаем.

Спектральная область  $\lambda \approx 548 \div 490$  нм,  $E \approx 2,26 \div 6,52$  эВ [40]. Никакими количественными данными о фотопроцессах в этой области спектра мы не располагаем. Можно по аналогии с IBr считать, что при переходе на отталкивательную часть состояния  $B$  скорость его адиабатического распада (на  $I + \text{Cl}^*$ ) превышает скорость адиабатического (матричные элементы взаимодействия состояний  $\tilde{B}0^+$  и  $Y0^+$  в ICl меньше, чем в IBr [136], см. п. 3.9.1). Этот вывод подтверждается наличием инверсии в тонкой структуре атома Cl ( $^2P_J$ ) при фотолизе ICl,  $\lambda = 530$  нм [40].



Фотопроцессы в  $\text{ICl}$ ,  $\lambda = 548 \pm 190$  нм, и  $\text{IBr}$ ,  $\lambda = 545 \pm 200$  нм, очень схожи (см. п. 3.9.2, а также пп. 3.5.1, 3.5.2).

Спектральная область  $\lambda = 190 \pm 123$  нм,  $E = 6,52 \pm 10,08$  эВ [10, 257, 419]. Первичные и вторичные процессы фотолиза  $\text{ICl}$  и  $\text{IBr}$  очень схожи, поэтому представление о них можно получить, прочитав соответствующий раздел п. 3.9.2 и ознакомившись в табл. 3.8 и 3.9. Отметим, что скорость индуцированных столкновениями процессов в ярусах, сходящихся к  $\text{I}^+ + \text{Cl}^-$ , в  $\text{ICl}$  может быть еще выше, чем в  $\text{IBr}$ , поскольку эти состояния перекрываются еще сильнее. Сильнее они взаимодействуют при столкновениях, а возможно, и спонтанно, с ридберговскими состояниями [10]. В присутствии  $M = \text{Xe}, \text{Kr}$ , как и в других галогенидах и галогенах, люминесценция при переходе в состояние первого яруса, видимо, практически полностью сосредоточена в переходе  $D' \rightarrow A'$ ,  $\Phi_{\text{л}}^{D' \rightarrow A'} \leq 0,10$  [10]. Ридберговские состояния распадаются преимущественно безызлучательно [257]; при изменении  $[M]$  соотношение скоростей безызлучательного и радиационного распада ионно-парных и, возможно, ридберговских состояний меняется [10]. Никакими количественными сведениями о квантовых выходах люминесценции состояний  $\text{ICl}$ , отличных от  $D'$ , и процессов фотораспада  $\text{ICl}$  мы не располагаем.

**Излучение с рекомбинацией фрагментов  $\text{ICl}$  [155].** В эксперименте наблюдалась только рекомбинация атомов  $\text{I}$  и  $\text{Cl}$  в основных состояниях, сопровождающаяся оптическим переходом  $A, v' = 0 \div 4 \rightarrow X, v'' = 6 \div 9$  [155]. Никаких кинетических данных ни об этом, ни о других хемилюминесцентных процессах нет. По видимому, этот процесс – трехчастичная рекомбинация с излучением, подчиняющаяся бимолекулярной кинетике уже при  $p \approx 100$  Па. Константа скорости этого процесса мала из-за больших  $\tau_{\text{рад}}^{A,v}$  и констант тушения этого состояния (см. выше). Рекомбинация с излучением атомов  $\text{I} + \text{Cl}^*$  при  $p < 100$  гПа – наверняка инверсная диссоциация по состоянию  $B$ , осложненная его преддиссоциацией (см. выше и п. 2.2.1). Увеличение давления, вероятно, должно приводить к уменьшению константы скорости хемилюминесценции, поскольку скорость индуцированной столкновениями преддиссоциации  $B, v$ , видимо, больше скорости колебательной релаксации. Константы скорости этих процессов можно оценить, воспользовавшись подходом, изложенным в гл. 2 и приведенными выше сведениями о константах скорости спонтанных и столкновительных процессов в  $\text{ICl}$  и других интергалогенидах и галогенах.

Все эти рассуждения правомерны, если обсуждаемые процессы описываются в рамках формальной кинетики теории переноса энергии (см. пп. 2.2.3 и 3.5.3).

Поскольку данными о КПЭ других состояний мы не располагаем, а из-за действия правила непересечения они имеют очень сложный характер, о процессах рекомбинации с излучением других фрагментов  $\text{ICl}$  сказать что-либо сложно.

### 3.9.4. Монофторид иода $\text{IF}$

Молекула  $\text{IF}$  химически нестабильна; заметные ее концентрации удается получить только в процессе химических реакций, например (см. [435] и сс.):



По этой причине фотопроцессы в  $\text{IF}$  исследованы плохо, в частности совершенно отсутствуют количественные сведения о спектрах поглощения. Достоверные количественные данные о спектроскопических свойствах  $\text{IF}$  имеются только для трех состояний (рис. 3.36 и табл. 3.10). Сведениями о ридберговских состояниях  $\text{IF}$  мы не располагаем.

**Первичные процессы фотолиза  $\text{IF}$ .** До  $I_p = 10,5$  эВ,  $\lambda = 118$  нм энергетически возможны следующие процессы фотораспада  $\text{IF}$ :

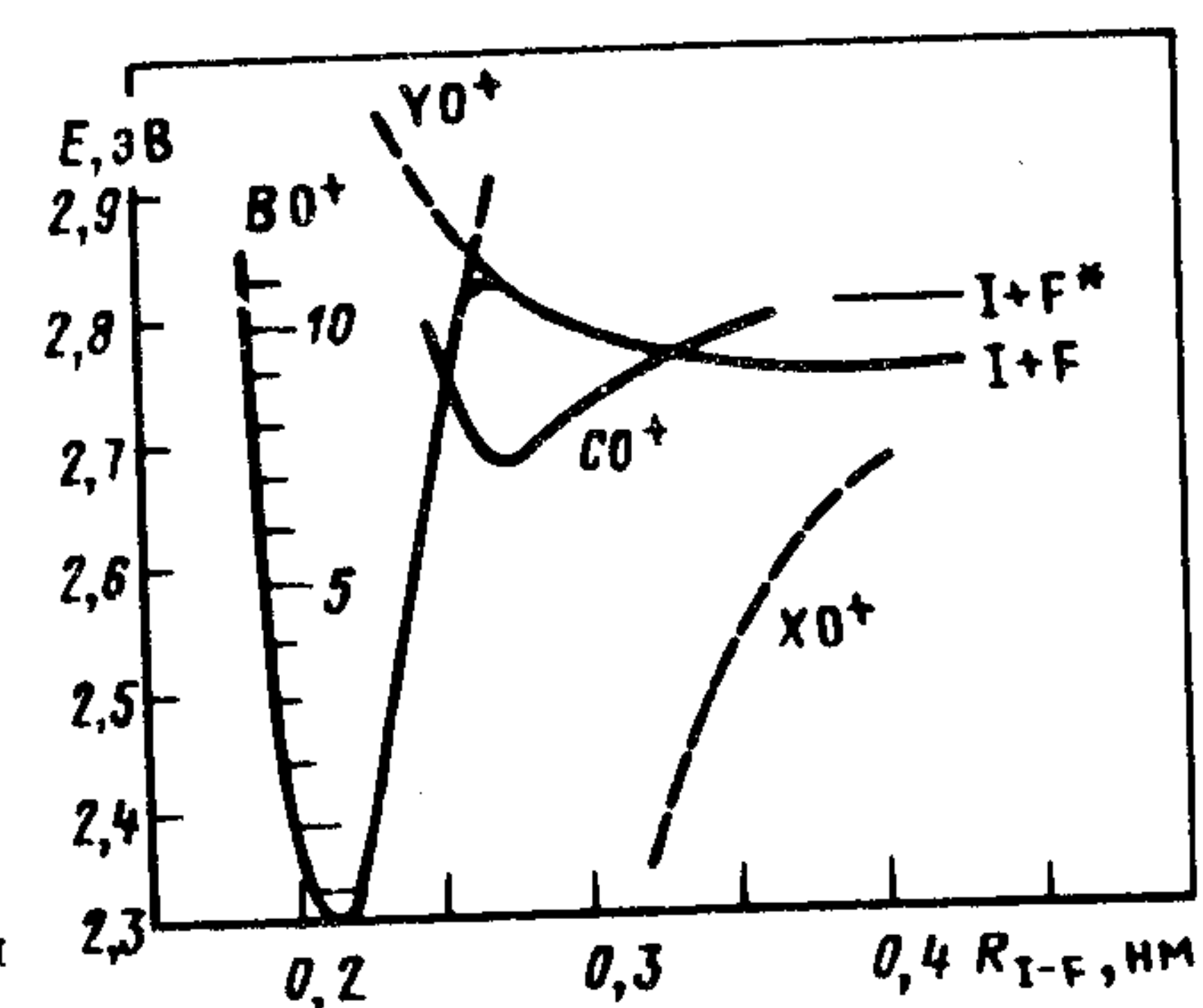


Рис. 3.36. Кривые потенциальной энергии  $\text{IF}$  [225]



Таблица 3.10. Свойства некоторых состояний  $^{127}\text{I}$   $^{19}\text{F}$  (см. примечания к табл. 3.1, 3.3, 3.4)

Конфигурация	2440	{ 2431 }	{ 2431 }	—
Тип симметрии	$X 0^+$	$A 1 (^3\Pi)$	$B 0^+$	$E 0^+$
$T_e$ , эВ	0	1,947	2,362	5,12 [143]
$\omega_e$ , $\text{см}^{-1}$	610,24	380,5	411,3	248,76 [143]
$\omega_e x_e$ , $\text{см}^{-1}$	3,123	3,8	2,85	0,495 [143]
$B_e$ , $\text{см}^{-1}$	0,2797	—	0,2272	0,1292 [143]
$D$ , эВ	2,7691 [225]	0,845	1,40	4,69 [143]
(адиабатическая)				
Пределы диссоциации	$I + F$	$I + F$	$I^* + F$	$\{I^* (^3P_2) + F^- (^1S)\}$
Характер	$I + F$	$I + F$	$I + F$	—
$R_e$ , нм	0,191	—	0,2119	0,2802
Наблюдаемые переходы		$A \leftarrow X$	$B \leftarrow X$	$E \leftarrow B$
				$\lambda \approx 500 + 450 \text{ нм}$
				[162]

$\rightarrow I^* + F$	333,94 ;	(3.156)
$\rightarrow I^* + F^*$	329,50 ;	(3.157)
$\rightarrow I (5p^4 6s \ ^4P_{5/2}) + F$	129,9 ;	(3.158)
$\rightarrow I (5p^4 6s \ ^4P_{5/2}) + F$	129,3 ;	(3.159)
$\rightarrow I (6s \ ^2P_{3/2}) + F$	127,5 ;	(3.160)
$\rightarrow I (6s \ ^2P_{3/2}) + F^*$	126,8 ;	(3.161)
$\rightarrow I^* (^3P_2) + F^- (^1S)$	126,2 ;	(3.162)
$\rightarrow I (6s \ ^4P_{1/2}) + F$	120,13 ;	(3.163)
$\rightarrow I (6s \ ^4P_{1/2}) + F^*$	119,6 .	(3.164)

Здесь  $I \equiv I (5p^5 \ ^2P_{3/2})$ ;  $I^* \equiv I (5p^5 \ ^2P_{1/2})$ ;  $F \equiv F (2p^5 \ ^2P_{3/2})$ ;  $F^* \equiv F (2p^5 \ ^2P_{1/2})$ .

Эти процессы не исследованы вовсе, и практически вся более-менее достоверная информация о них может быть получена на основании сведений о фотолюминесценции  $\text{IF}$  вблизи порога диссоциации (см. ниже). Некоторые сведения о фотопроцессах в  $\text{IF}$  можно получить, исходя из энергетических соображений и свойств других интергалогенидов.

Спектральная область  $\lambda \approx 641 \div 527 \text{ нм}$ ,  $E \approx 1,93 \div 2,35 \text{ эВ}$ . В этой области спектра переходы с уровней  $X$ , 0 возможны только на уровни  $A$ ,  $v$ . Никакими сведениями о спектре поглощения  $\text{IF}$  в этой области мы не располагаем; по-видимому, он очень слаб из-за малого дипольного момента перехода (перпендикулярный переход) и (или) малых ФФК. Состояние  $A$  обнаружено только в переходе  $A, v' \rightarrow X, v''$  (см. [79] и сс.), источник накачки — химическая реакция. Поглощение в известное (предположительно, см. ниже) по лазерному переходу  $D'2 \rightarrow A'2$  состояние  $A'$  также не зарегистрировано.

Спектральная область  $\lambda \approx 527 \div 448 \text{ нм}$ ,  $E \approx 2,35 \div 2,77 \text{ эВ}$  [99, 225, 435]. Фотопроцессы в этой области спектра исследованы относительно неплохо, поскольку равновесные расстояния состояний  $X$  и  $B$  различаются слабо и переходы  $B, v' = 0 \div 10 \leftarrow X, v'' = 0, 1$  достаточно интенсивны. Практически единственным спонтанным процессом расселения уровней  $B, v = 0 \div 7$  является излучение фотона; изменение  $\tau_{\text{рад}}^{B,v}$  определяется целиком фактором  $v^3$  (см. п. 1.2.5)  $1/\tau_{\text{рад}}^{B,v} = (1,44 \div 1,14) \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$  для  $B, v = 0 \div 9$ . При энергии возбуждения, равной или большей, чем соответствующая



$B, \nu = 9, J = 7$ , наблюдается преддиссоциация. Механизм ее исследован не до конца. Основной ее канал – гомогенная преддиссоциация, возможно, через связанное состояние  $CO^+$  (см. рис. 3.36), которое, в свою очередь, взаимодействуя с  $Y0^+$ , преддиссоциирует; не исключен вклад гетерогенной преддиссоциации. На скорости преддиссоциации при больших  $J$  сказывается наличие центробежных потенциальных барьеров. Уровень  $B, 10$  преддиссоциирует с большой скоростью, и даже при  $J = 0$   $\Phi_{\text{д}}^{B,10,0} = 0,1$ .

Столкновения  $IF (B, \nu)$  с  $M$  сопровождаются колебательно-вращательной релаксацией и электронной дезактивацией. Для инертных газов и  $N_2, SF_6$  скорость первого процесса значительно превышает скорость второго; для  $B, \nu = 3, 4$   $k_{\text{кол. рел}} = (2-7) \cdot 10^{-12}$ ,  $k_{\text{дез}} \leq 10^{-14}$   $\text{см}^3/\text{с}$ . Для  $M = F_2, O_2, H_2O$  электронная дезактивация, по-видимому, главный процесс [435]. При столкновении с  $I_2$ , возможно, идет химическая реакция или перенос энергии, сопровождающийся образованием  $I_2^*$ ; скорость дезактивации

$B, \nu$  молекулой иода велика,  $k_{\text{дез}}^{I_2} \approx 3,5 \cdot 10^{-10}$   $\text{см}^3/\text{с}$  [99]. На переходе  $B, \nu' = 2+5 \rightarrow X, \nu''$  получена генерация в непрерывном и импульсном режимах при оптической накачке (см. [158, 225] и сс.).

Фотопроцессы в  $IF$  выше энергии его диссоциации (2,77 эВ) и до  $h\nu \approx 5$  эВ ( $\lambda \approx 250$  нм) не исследованы вовсе. Люминесценция здесь очень слаба, по-видимому, из-за быстрых безызлучательных спонтанных процессов.

Спектральная область  $\lambda \approx 241,4 \div 118$  нм,  $E \approx 5,14 \div 10,5$  эВ [143, 162]. Из всех ионно-парных состояний, согласно имеющимся у нас данным, в эксперименте достоверно обнаружено только  $E0^+$  (см. табл. 3.8). Прямые одноквантовые переходы  $E0^+ \leftarrow X0^+$  не наблюдались, и ионно-парные состояния удавалось заселять в двуступенчатых процессах  $E \leftarrow B \leftarrow X$  или с помощью электронного удара [143, 162]. В последнем случае наблюдали люминесценцию с  $\lambda \approx 500 \div 450$  нм, которую авторы [162] приписывали переходу  $D' \rightarrow A'$ .

**Рекомбинация с излучением фрагментов  $IF$ .** Сведения о КПЭ, временах жизни и константах скорости столкновительных процессов в  $IF$  практически отсутствуют, поэтому прогнозировать механизм и константы скорости рекомбинации с излучением фрагментов  $IF$  сложно. Можно полагать, что при рекомбинации атомов  $I$  и  $F$  имеет место трехчастичная рекомбинация с излучением по состоянию  $B$  и, возможно,  $A$ . В первом процессе происходит неадиабатический переход.

### 3.9.5. Монохлорид брома $BrCl$

Фотопроцессы в  $BrCl$  пока исследованы плохо, поэтому получить представление о них можно, ознакомившись с фотопроцессами в  $ICl, IBr$ . Мы располагаем количественной информацией о трех валентных  $X0^+ (^1\Sigma^+)$ -,  $A'2 (^3\Pi)$ -,  $B0^+ (^3\Pi)$ - и двух ионно-парных  $E0^+$ - и  $D'2$ -состояниях (табл. 3.11). Некоторые данные о неидентифицированных состояниях имеются в [79]. Сведениями о ридберговских состояниях  $BrCl$  мы не располагаем. КПЭ имеются только для двух состояний (рис. 3.37). Имеющиеся в нашем распоряжении спектры поглощения  $BrCl$  приведены на рис. 3.37, б. На основании данных, приведенных в [368а], можно рассчитывать, что погрешность определения  $k_{BrCl}(\lambda)$  не выше 20% (см. [368а] и анализ погрешности в п. 3.9.2). В природном  $BrCl$  имеется четыре изотопа:  $^{79}Br \ ^{35}Cl$ ;  $^{81}Br \ ^{35}Cl$ ;  $^{79}Br \ ^{37}Cl$ ;  $^{81}Br \ ^{37}Cl$  в отношении 3:3:1:1 [225].

**Первичные процессы фотолиза  $BrCl$ .** При энергии фотона, меньшей  $I_p$  (11,1 эВ,  $\lambda \approx 111,7$  нм [79]), энергетически возможны следующие процессы фотораспада  $BrCl$ :

	$\lambda_{\text{пор}}, \text{нм}$	
$BrCl (X0^+) + h\nu \rightarrow Br + Cl$	555,22;	(3.165)
$\rightarrow Br + Cl^*$	529,48;	(3.166)
$\rightarrow Br^* + Cl$	460,93;	(3.167)

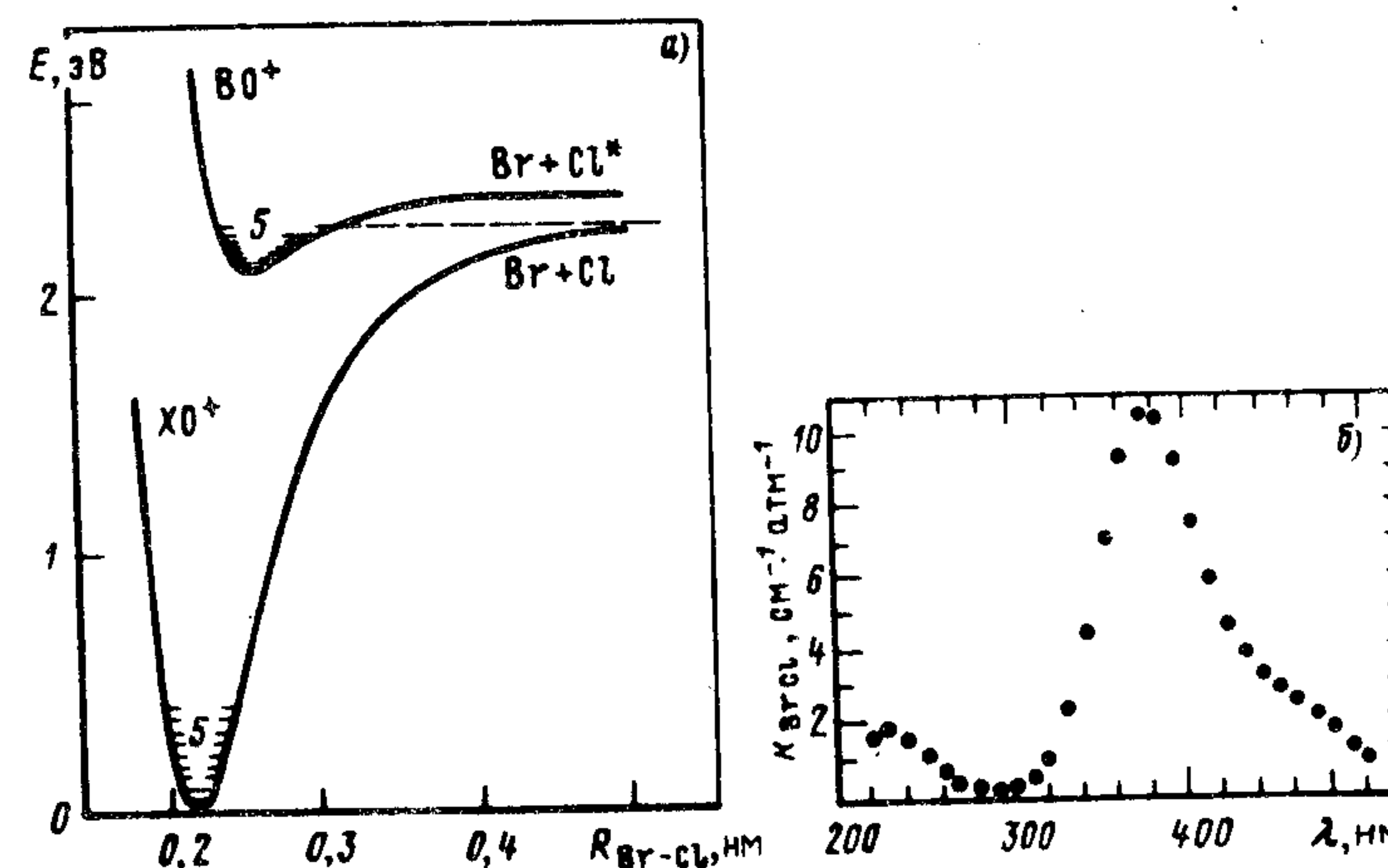


Рис. 3.37. Кривые потенциальной энергии [149] (а) и спектр поглощения  $BrCl$ ,  $T = 298$  К [368а] (б)



Таблица 3.11. Свойства некоторых состояний  $^{79}\text{Br}$   $^{35}\text{Cl}$  (см. примечания к табл. 3.1, 3.3, 3.4)

Конфигурация	2440	{ 2431 }	-	-
Тип симметрии	$X0^+ (^1\Sigma^+)$	$A'2 (^3\Pi)$	$B0^+ (^3\Pi)$	$D'2 (?)$
$T_e$ , эВ		1,82 [134]	2,093	6,00 [134]
$\omega_e$ , $\text{см}^{-1}$	444,28	232 [134]	222,68	197,9 [134]
$\omega_e x_e$ , $\text{см}^{-1}$	1,84	3,9 [134]	2,884	0,72 [134]
$B_e$ , $\text{см}^{-1}$	0,1525	0,1066 [134]	0,1077	0,0718 [134]
$D_0$ , эВ (adiaбатическая)	3,26	0,43 [134]	0,126	4,48 [134]
Пределы {adiaбатической диссоциации}	$\text{Br} + \text{Cl}$	{ $\text{Br} + \text{Cl}$ }	$\text{Br} + \text{Cl}^*$	$\text{Br}^+ (^3P_2)$
	$\text{Br} + \text{Cl}$	{ $\text{Br} + \text{Cl}$ }	{ $\text{Br} + \text{Cl}$ }	-
Характер	C	C	C	C
$R_e$ , нм	0,2136	0,2555 [134]	0,2542	0,3133 [134]
$\tau_{\text{ж}}$ , с	-	-	См. п. 3.9.5	-
$\tau_{\text{рад}}$ , с	-	-	$4 \cdot 10^{-5}$ , $\nu = 1+6$	-
Наблюдаемые переходы		$D' \rightarrow A'$	$B \leftrightarrow X$	$D' \rightarrow A'$ $\lambda = 297+318 \text{ нм}$ [134] $E \rightarrow B$ , $\lambda = 323+329 \text{ нм}$ [134]
				$E0^+ (?)$
				6,045 [134]
				196,4 [134]
				1,7 [134]
				-
				4,44 [134]
				$\text{Cl}^- (^1S)$
				-

$\rightarrow \text{Br}^* + \text{Cl}^*$	442,98;	(3.168)
$\rightarrow \text{Br} (5s \ ^4P_{5/2}) + \text{Cl}$	122,78 ;	(3.169)
$\rightarrow \text{Br} (5s \ ^4P_{5/2}) + \text{Cl}^*$	121,46;	(3.170)
$\rightarrow \text{Br} (5s \ ^4P_{3/2}) + \text{Cl}$	120,61;	(3.171)
$\rightarrow \text{Br} (5s \ ^4P_{3/2}) + \text{Cl}^*$	119,34 ;	(3.172)
$\rightarrow \text{Br}^+ (^3P_2) + \text{Cl}^- (^1S)$	118,9 <sup>a</sup> ;	(3.173)
$\rightarrow \text{Br} (5s \ ^4P_{1/2}) + \text{Cl}$	117,80;	(3.174)
$\rightarrow \text{Br} (5s \ ^2P_{3/2}) + \text{Cl}$	117,38;	(3.175)
$\rightarrow \text{Br} (5s \ ^4P_{1/2}) + \text{Cl}$	116,55;	(3.176)
$\rightarrow \text{Br} (5s \ ^2P_{3/2}) + \text{Cl}$	116,18;	(3.177)
$\rightarrow \text{Br} (5s \ ^2P_{1/2}) + \text{Cl}$	114,57;	(3.178)
$\rightarrow \text{Br}^+ (^3P_1) + \text{Cl}^- (^1S)$	114,6;	(3.179)
$\rightarrow \text{Br} (5s \ ^2P_{1/2}) + \text{Cl}^*$	113,82;	(3.180)
$\rightarrow \text{Br} (^3P_0) + \text{Cl}^- (^1S)$	113,7	(3.181)

[<sup>a</sup> получено как  $D_0^X + I_p^{\text{Br}} - A_{\text{Cl}}$ , где  $A_{\text{Cl}}$  — сродство к электрону атома Cl [75];  $\text{Br} \equiv \text{Br} (4p^5 \ ^2P_{3/2})$ ;  $\text{Br}^* \equiv \text{Br} (4p^5 \ ^2P_{1/2})$ ;  $\text{Cl} \equiv \text{Cl} (3p^5 \ ^2P_{3/2})$ ;  $\text{Cl}^* \equiv \text{Cl} (3p^5 \ ^2P_{1/2})$ ].

Они пока совершенно не исследованы, и некоторые сведения о процессах фотораспада  $\text{BrCl}$  можно получить на основании энергетических соображений и познакомившись с процессами фотолиза других интергалогенидов.

Спектральная область  $\lambda > 597 \text{ нм}$ ,  $E < 2,08 \text{ эВ}$  [79]. В этой области спектра могут наблюдаться переходы  $A'2, \nu' \leftarrow X0^+$ ,  $\nu''$  и  $A1, \nu' \leftarrow X0^+$ ,  $\nu''$ . Первый из них сильно запрещен, второй очень слаб, поскольку является перпендикулярным и из-за сильного сдвига КПЭ состояний X и A. ФФК переходов A,  $\nu' \leftarrow X$ ,  $\nu'' = 0, 1$  очень малы и проанализировать их колебательно-вращательную структуру не удалось [79]. Люминесценция A,  $\nu' \rightarrow X$ ,  $\nu''$  не наблюдалась, сведения о столкновительных процессах с участием A,  $\nu$  отсутствуют. Для оценки  $\tau_{\text{рад}}^{A, \nu}$  можно учесть, что интенсивность перехода  $\text{Br}_2 (B \leftarrow X)$  примерно в 4 раза больше, чем  $\text{BrCl} (B \leftarrow X)$ , а  $\tau_{\text{рад}}^{\text{Br}_2 (A, \nu)} = 350 \text{ мкс}$  (см. п. 3.6.1). Колебательная релаксация и электронная дезактивация  $\text{BrCl} (A, \nu)$  могут быть очень быстрыми процессами [см. аналогичные процессы в



$\text{Br}_2 (A, v), \text{Cl}_2 (A, v)$ ], поэтому радиационный переход в обычных условиях эксперимента – крайне маловероятный процесс.

Спектральная область  $\lambda \approx 597 \div 555 \text{ нм}$ ,  $E \approx 2,08 \div 2,23 \text{ эВ}$  [225]. ФФК перехода  $B, v' \leftarrow X, v'' = 0,1$  очень малы, и этот процесс, сопровождающийся люминесценцией  $B, v$ , удалось наблюдать на фоне поглощения и люминесценции  $\text{Br}_2$  только в большом избытке  $\text{Cl}_2$  [225].

Уровни  $B, v$  при энергии меньшей, чем соответствующая  $B, v = 6$ ,  $J = 41$ , не подвержены спонтанной преддиссоциации,  $\tau_{\text{рад}}^{B, v'=1 \div 6} = (4,0 \div 4,2) \cdot 10^{-5} \text{ с}$ .

Колебательная релаксация  $B, v$  – очень быстрый процесс, константа его скорости меняется от  $3 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$  ( $B, v = 1$ ) до  $2,1 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$  ( $B, v = 6$ ). Велика скорость колебательной релаксации с  $\Delta v > 1$ ; например,  $k_{\text{кол. дел}}^{B, v=3 \rightarrow B, v=7} = 1,0 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ . Константа скорости электронной дезактивации  $B, v$  измерена только на смеси  $\text{Cl}_2/\text{BrCl}$  (7:1):  $k_{\text{дез}} = (3,9 \pm 1,2) \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$ . Механизм этого процесса неизвестен; вполне возможно, что это – индуцированная столкновениями преддиссоциация.

Преддиссоциация  $B, v$ , по-видимому, вызывается взаимодействием со связывающим состоянием типа симметрии  $0^+$  [225] (см. аналогичный процесс в  $\text{IF}$ , рис. 3.36).

Спектральная область  $\lambda \approx 555 \div 207 \text{ нм}$ ,  $E \approx 2,23 \div 5,99 \text{ эВ}$ . Никакими сведениями о процессах фотолиза в этой области спектра мы не располагаем. Учитывая близость матричных элементов взаимодействия диабатических состояний  $B0^+$  ( $^3\Pi$ ) и  $Y0^+$   $\text{BrCl}$  ( $V_{YB} \approx 360 \text{ см}^{-1}$  [79]) и аналогичных состояний  $\text{IBr}$  (см. п. 3.9.2), можно считать состояние  $B0^+$  выше энергии, соответствующей диссоциации на  $\text{Br} + \text{Cl}$  (2,23 эВ,  $\lambda_{\text{пор}} = 555,22 \text{ нм}$ ), тоже квантованным (возможно, с небольшим промежутком, в котором состояние не квантовано, см. п. 3.9.2), но быстро преддиссоциирующим. При энергии фотона большей, чем энергия диссоциации по каналу (3.166), вероятность распада состояния  $B$  по этому каналу может быть выше, чем аналогичного процесса в  $\text{IBr}$  ( $V_{YB}^{\text{BrCl}} > V_{YB}^{\text{IBr}}$  см. п. 3.9.2).

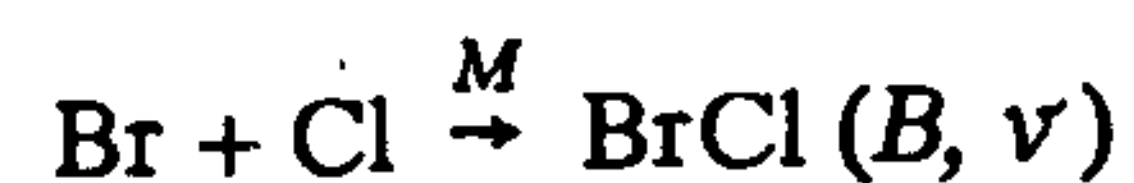
Спектральная область  $\lambda \approx 207 \div 111,7 \text{ нм}$ ,  $E \approx 5,89 \div 11,1 \text{ эВ}$ . Фотопроцессы в этой области спектра должны быть очень похожи на фотопроцессы в  $\text{IBr}$ ,  $\text{ICl}$ . Сведения о состояниях, возбуждаемых в этой области спектра, см. в табл. 3.11. Ни спектрами поглощения  $\text{BrCl}$ , ни данными о первичных процессах фотолиза (одноквантовых) из  $X, v$  мы не располагаем.

**Рекомбинация с излучением фрагментов  $\text{BrCl}$  [149].** Как уже отмечалось, рекомбинация атомов  $\text{Br}$  и  $\text{Cl}$ , сопровождающаяся излучением состояний  $A, v; A', v'$  – медленный процесс, подчиняющийся биомолекулярной кинетике. Оценить константу скорости реакции



если реакция (3.182) протекает в рамках формальной кинетики теории переноса энергии (см. пп. 2.2.3 и 3.5.3), можно, воспользовавшись данными, приведенными выше, и формулами из п. 2.2.3,  $k_{182} \approx 2 \cdot 10^{-19} \text{ фотон} \cdot \text{см}^3/(\text{част}^2 \cdot \text{с})$ .

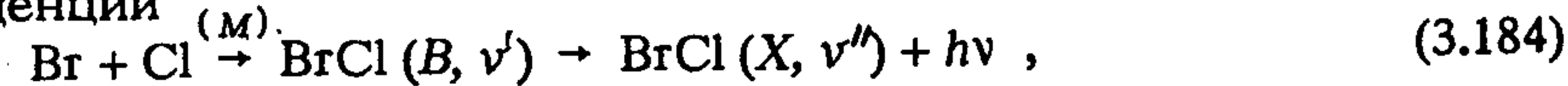
Рекомбинация с излучением через состояние  $B, v$  (трехчастичная рекомбинация с излучением, в процессе которой имеет место неадиабатический переход) наблюдалась в эксперименте [149]. В этом процессе имеют место переходы  $B, v' = 0 \div 4 \rightarrow X, v'' = 6 \div 14$ ,  $\lambda = 640 \div 900 \text{ нм}$ ; заселенность  $B, v = 0$  в 5 раз выше, чем  $B, v = 4$ , что согласуется с быстрой колебательной релаксацией по  $B, v$  (см. выше). Кинетика хемилюминесценции относительно  $[M]$  – промежуточная между би- и тримолекулярной при  $p_{\text{Ar}} = 6,6 \div 8 \text{ гПа}$ , что свидетельствует о не слишком большой скорости преддиссоциации ( $\leq 5 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ , см. пп. 2.2.2, 2.2.3). Интенсивность хемилюминесценции пропорциональна  $[\text{Br}] [\text{Cl}]$  при  $[\text{Br}] [\text{Cl}] < 6,3 \cdot 10^{26} \text{ см}^{-6}$ . Авторы [149] оценили константу скорости рекомбинации  $\text{Br}$  и  $\text{Cl}$  в состояние  $B, v$



как равную  $4,5 \cdot 10^{-34} \text{ см}^6/\text{с}$  (с точностью до 2). Учитывая значения  $\tau_{\text{рад}}^{B, v}$  и  $k_{\text{дез}}^{B, v}$  (см. выше) и считая, что  $k_{183}^{\text{Cl}_2} \approx k_{183}^{\text{BrCl}} \approx k_{183}^{\text{Ar}}$ ,



можно получить, что приведенное выше значение  $4,5 \times 10^{-34} \text{ см}^6/\text{с}$  соответствует константе скорости хемилюминесценции  $^{(M)}$ .



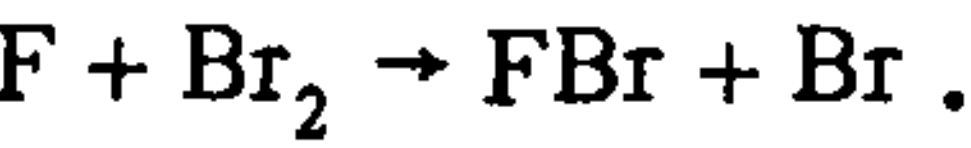
$k_{184}$  при  $p_M < 2,6 \text{ гПа}$ ; при  $p_M > 260 \text{ гПа}$   $k_{184} \approx 3 \cdot 10^{-17} \text{ фотон} \cdot \text{см}^3/(\text{част}^2 \cdot \text{с})$ .

О рекомбинации с излучением других фрагментов  $\text{BrCl}$ , так же как и в случае других интергалогенидов, сообщать пока нечего.



3.9.6. Монофторид брома BrF

Фотопроцессы в молекулах BrF (рис. 3.38) и IF могут быть в некоторой степени схожи, т. к. второе снизу состояние типа симметрии 0<sup>+</sup> в BrF коррелирует с Br<sup>+</sup>+F (в IF- с I<sup>+</sup>+F). Матричные элементы взаимодействия диабатических состояний  $\tilde{B}0^+$  (<sup>3</sup>Π) и Y0<sup>+</sup> относительно велики (в IF, по-видимому, тоже [136]). Фотопроцессы в BrF исследованы плохо, поскольку, как и IF, эта молекула химически нестабильна и в заметных концентрациях может быть получена в постоянно протекающей химической реакции (см., например, [225] и сс.):

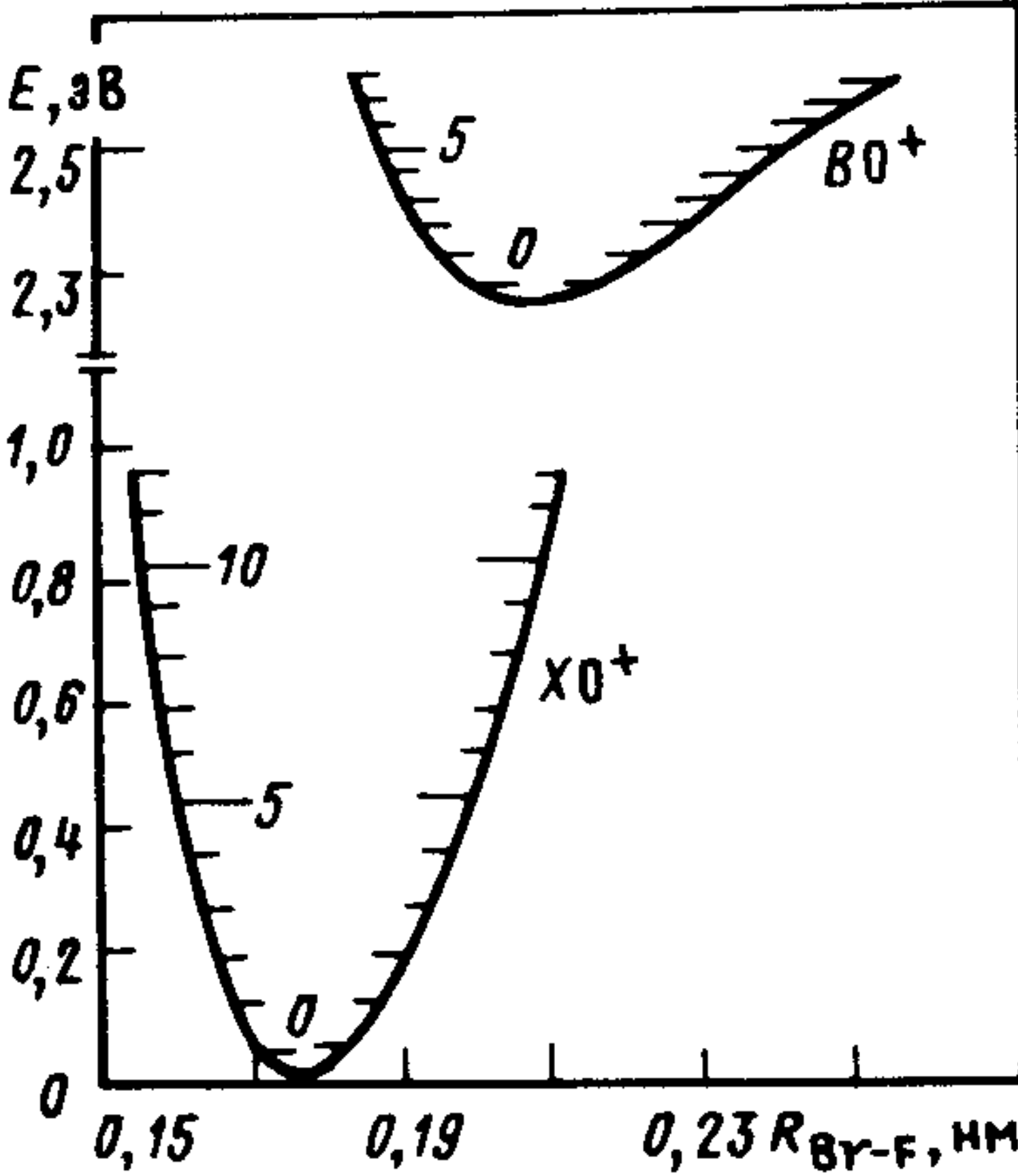


Сведения о спектре поглощения BrF практически отсутствуют; данные о σ<sub>BrF</sub> (λ) в [11] вряд ли достоверны, поскольку получе-

Таблица 3.12. Свойства некоторых состояний <sup>79</sup>Br <sup>19</sup>F и <sup>35</sup>Cl <sup>19</sup>F (см. примечания к табл. 3.1, 3.3, 3.4)

Состояние		BrF			
Конфигурация	2440	{ 2431 }	{ 2431 }	{ 2431 }	
Тип симметрии	X 0 <sup>+</sup> ( <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup> )	A' 2	A1 ( <sup>3</sup> Π)	B0 <sup>+</sup> ( <sup>3</sup> Π)	
T <sub>e</sub> , эВ		{1,96} [228a]	{2,15}	2,265	
ω <sub>e</sub> , см	670,75	368 [228a]	{ 378 }	372,2	
ω <sub>e</sub> x <sub>e</sub> , см	4,054	3,7 [228a]	16	3,49	
B <sub>e</sub> , эВ	0,3558	—	—	—	
D <sub>0</sub> , эВ	2,55	{0,61} [228a]	—	0,259	
Пределы диссоциации	диабатической	Br + F	Br + F	Br + F	Br <sup>+</sup> + F
	адиабатической	Br + F	Br + F	Br + F	Br + F
Характер	C	C	C	C	
R <sub>e</sub> , нм	0,1759	{0,206} [228a]	—	[156]	
τ <sub>ж</sub> , с		—	—	См. п. 3.9.6	
τ <sub>рад</sub> , с		—	1,3·10 <sup>-3</sup>	(5,5–6,4)·10 <sup>-5</sup>	
Наблюдаемые переходы		{D' → A'}	A ↔ X	B ↔ X	

Рис. 3.38. Кривые потенциальной энергии BrF [156]



ны без учета поглощения Br<sub>2</sub> и большом избытке последнего.

Мы располагаем некоторыми сведениями о четырех состояниях BrF, в том числе об одном ионно-парном (табл. 3.12). Свойства остальных ионно-парных состояний в нижнем их ярусе

ния к табл. 3.1, 3.3, 3.4)

		ClF			
—	2440	{ 2413 }	—		
D' 2	X <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup> (0 <sup>+</sup> )	B <sup>3</sup> Π (0 <sup>+</sup> )	{ D' (2) }		
{5,89} [228a]		2,334	{4,171} [162]		
{308} [228a]		786,15	363,1	{406} [162]	
1,65 [228a]		6,16	8,64	—	
—		0,5165	0,3119	—	
{5,14} [228a]		2,617	0,3056	{5,439} [162]	
{Br <sup>+</sup> ( <sup>3</sup> P <sub>2</sub> ) + F <sup>-</sup> ( <sup>1</sup> S) <sup>2</sup> }	Cl + F	Cl + F	{Cl <sup>+</sup> ( <sup>3</sup> P <sub>2</sub> ) + F ( <sup>1</sup> S)} [162]		
—	Cl + F	{Cl + F}	—		
C	C	C	C		
{0,266} [228a]	0,1628	0,2031	{0,2345} [162]		
—		≤ 3,5·10 <sup>-4</sup> [225]	—		
—		3,5·10 <sup>-4</sup> v=5 [225]	—		
D → A, λ <sub>max</sub> = 360+350 нм [162]	B ↔ X		D' → A', λ <sub>max</sub> = 284 нм [162]		



должны быть очень похожи на свойства состояния  $D'2$  (см. п. 3.5.1). О ридберговских состояниях  $\text{BrF}$  нам ничего не известно.

**Первичные процессы фотолиза  $\text{BrF}$ .** При энергии фотона, меньшей  $I_p$  (11,78 эВ,  $\lambda = 105,25$  нм), энергетически возможны следующие каналы фотораспада  $\text{BrF}$ :

	$\lambda_{\text{пор}}, \text{ нм}$	
$\text{BrF} + h\nu \rightarrow \text{Br} + \text{F} (^2P_J)$	486,58; 477,21 ;	(3.185)
$\rightarrow \text{Br}^* + \text{F} (^2P_J)$	412,61; 406,50 ;	(3.186)
$\rightarrow \text{Br} (5s^4P_{5/2}) + \text{F} (^2P_J)$	119,07; 118,50 ;	(3.187)
$\rightarrow \text{Br} (5s^4P_{3/2}) + \text{F} (^2P_J)$	117,02; 116,47 ;	(3.188)
$\rightarrow \text{Br} (5s^4P_{1/2}) + \text{F} (^2P_J)$	114,38; 113,85 ;	(3.189)
$\rightarrow \text{Br} (5s^2P_{3/2}) + \text{F} (^2P_J)$	113,99; 113,46 ;	(3.190)
$\rightarrow \text{Br}^+ (^3P_2) + \text{F}^- (^1S)$	113,1 <sup>a</sup> ;	(3.191)
$\rightarrow \text{Br} (5s^2P_{1/2}) + \text{F} (^2P_J)$	111,71; 111,21 ;	(3.192)
$\rightarrow \text{Br}^+ (^3P_1) + \text{F}^- (^1S)$	109,3 ;	(3.193)
$\rightarrow \text{Br}^+ (^3P_0) + \text{F}^- (^1S)$	108,4 .	(3.194)

[<sup>a</sup> получено как  $D_0^{\text{Br}} + I_p^{\text{Br}} - A_F$ , где  $A_F$  – сродство к электрону атома F,  $\text{F} (^2P_J) \equiv \text{F} (2p^5 \ ^2P_{3/2, 1/2})$ ; первое значение  $\lambda_{\text{пор}}$  соответствует  $J = 3/2$ ;  $\text{Br} \equiv \text{Br} (4p^5 \ ^2P_{3/2})$ ;  $\text{Br} = \text{Br} (4p^5 \ ^2P_{1/2})$ ].

Количественными сведениями об этих процессах мы практически не располагаем (см. ниже).

Спектральная область  $\lambda > 487$  нм,  $E < 2,54$  эВ. В области спектра  $\lambda > 547$  нм могут наблюдаться переходы  $A, v' \leftarrow X, 0$ ; при  $\lambda = 547 \div 487$  нм к ним добавляются переходы  $B, v' \leftarrow X, 0$ . Фотопроцессы в этой области спектра должны быть очень похожи на фотопроцессы в  $\text{BrCl}$ ,  $\lambda > 555$  нм. Близкими в  $\text{BrCl}$  и  $\text{BrF}$  должны быть времена жизни и константы скорости столкновительных процессов.

Спектральная область  $\lambda = 487 \div 477$  нм,  $E = 2,54 \div 2,60$  эВ [225]. Распад  $\text{BrF} (B, v)$  начинается с энергий, соответствующих  $B, v = 7, J = 30$ ; вызывается она состоянием типа симметрии  $0^+$ , по всей видимости, связывающим (см. аналогичные процессы в  $\text{IF}$ , см. п. 3.9.4). Столкновительные процессы для уровней  $B, v = 7, J < 30$  быстры; это индуцированная столкновениями диссоциация,  $k \approx 2,5 \cdot 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с,  $M = \text{He}$ . Для этого и других уровней коле-

бательная релаксация протекает с чуть меньшей скоростью ( $M = \text{O}_2, \text{Cl}_2, \text{Ar}$ ). Константа скорости дезактивации сильно зависит от рода  $M$  (см. [225] и сс.).

Спектральная область  $\lambda < 477$  нм,  $E > 2,60$  эВ. Фотопроцессы в этой области спектра должны быть очень похожи на фотопроцессы в  $\text{IF}$  (с соответствующим изменением энергии). Никакими сведениями о них мы не располагаем.

**Рекомбинация с излучением фрагментов  $\text{BrF}$  [156].** Излучение  $\text{BrF} (B, v)$  было обнаружено при рекомбинации атомов  $\text{Br}$  и  $\text{F}$ ,  $\lambda = 625 \div 870$  нм [156]. Никаких количественных данных об этих процессах нет. Представление о них можно получить, ознакомившись с имеющимися данными по  $\text{BrCl}$ .

### 3.9.7. Монофторид хлора $\text{ClF}$

Молекула  $\text{ClF}$  – одна из наименее исследованных молекул интергалогенидов. Сведениями о спектре поглощения  $\text{ClF}$  мы не располагаем, расчеты возбужденных состояний  $\text{ClF}$ , насколько нам известно, не производились. Имеющиеся у нас количественные сведения о свойствах состояний  $\text{ClF}$  представлены в табл. 3.12 и на рис. 3.39.

**Первичные процессы фотолиза  $\text{ClF}$ .** При энергии, меньшей  $I_p$  (12,66 эВ,  $\lambda = 91,93$  эВ [79]), энергетически возможны следующие процессы фотораспада  $\text{ClF}$ :

	$\lambda_{\text{пор}}, \text{ нм}$	
$\text{ClF} (X^1\Sigma^+) + h\nu \rightarrow \text{Cl} + \text{F} (^2P_J)$	473,69; 464,81 ;	(3.195)
$\rightarrow \text{Cl}^* + \text{F} (^2P_J)$	454,75; 446,56 ;	(3.196)
$\rightarrow \text{Cl} (4s^4P_{5/2}) + \text{F} (^2P_J)$	107,45; 106,93 ;	(3.197)
$\rightarrow \text{Cl} (4s^4P_{3/2}) + \text{F} (^2P_J)$	106,84; 106,38 ;	(3.198)
$\rightarrow \text{Cl} (4s^4P_{1/2}) + \text{F} (^2P_J)$	106,46; 106,00 ;	(3.199)
$\rightarrow \text{Cl} (4s^2P_{3/2}) + \text{F} (^2P_J)$	105,51; 105,06 ;	(3.200)
$\rightarrow \text{Cl} (4s^2P_{1/2}) + \text{F} (^2P_J)$	104,80; 104,36 ;	(3.201)
$\rightarrow \text{Cl}^+ (^3P_{J_1}) + \text{F}^- (^1S)$	101,8; 101,0; 101,7 <sup>a</sup>	(3.202)

[<sup>a</sup> получено как  $D_0^{\text{Cl}} + I_p^{\text{Cl}} - A_F$ , где  $A_F$  – сродство к электрону атома F;  $\text{F} (^2P_J) \equiv \text{F} (2p^5 \ ^2P_{3/2, 1/2})$ , первое значение  $\lambda_{\text{пор}}$  соответствует  $J = 3/2$ ;  $\text{Cl} \equiv \text{Cl} (3p^5 \ ^2P_{3/2})$ ;  $\text{Cl}^* \equiv \text{Cl} (3p^5 \ ^2P_{1/2})$ ;  $J_1 = 2, 1, 0$ ;  $\lambda_{\text{пор}}$  представлены в порядке убывания  $J_1$ ].



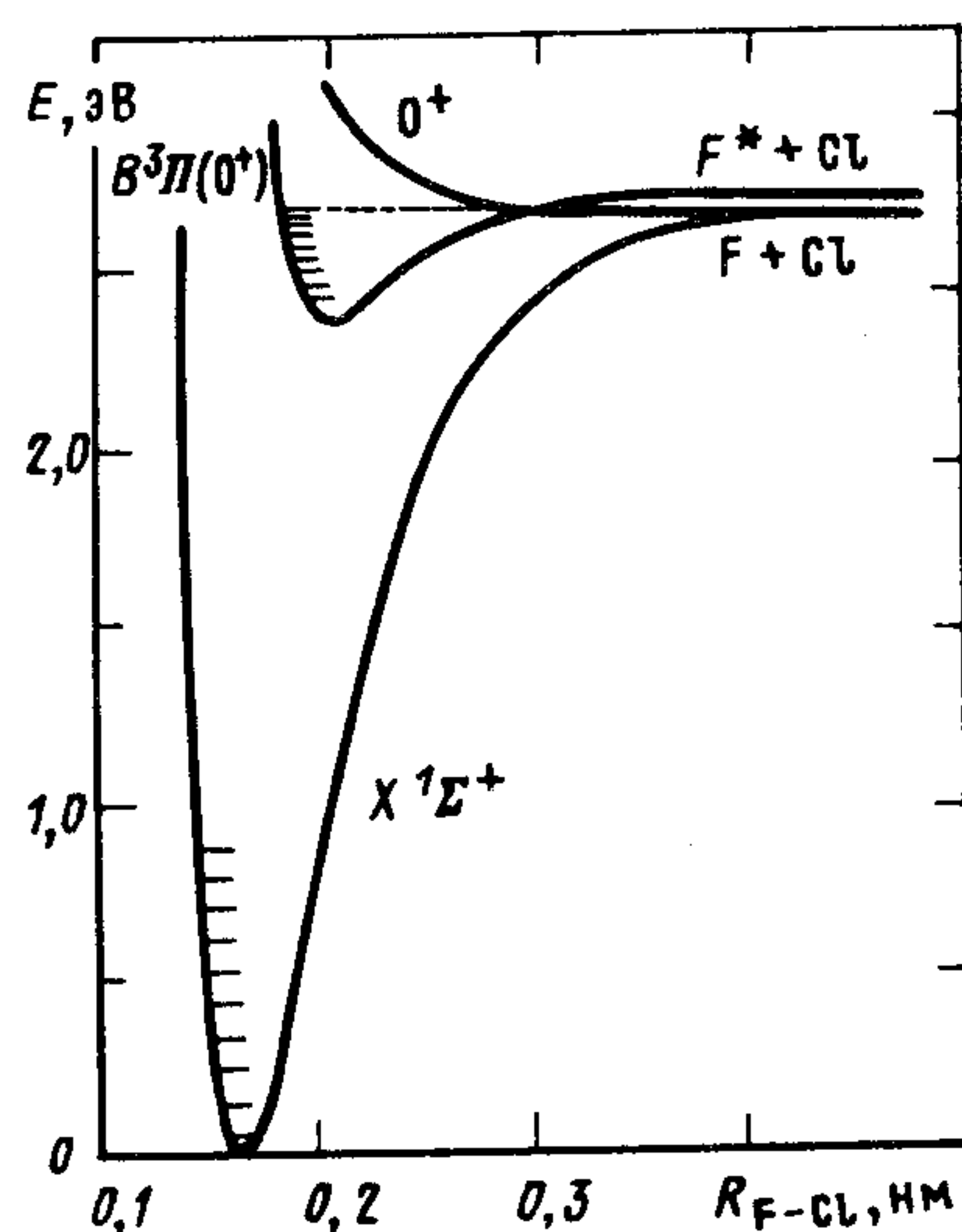


Рис. 3.39. Кривые потенциальной энергии ClF [311]

Спектральная область  $\lambda > 537$  нм,  $E < 2,31$  эВ. В этой спектральной области энергетически возможны переходы на уровни состояний  $A^3\Pi_1$  (1) и  $A^3\Pi_2$  (2). Эти переходы должны быть сильно запрещены из-за малогс значения С-О-взаимодействия в ClF; кроме того, переходы из  $X, 0$  малоинтенсивны из-за

малых ФФК (см. рис. 3.38, 3.39 и п. 3.9.5). Никаких сведений о фотопроцессах с участием  $A, v; A', v$  нет.

Спектральная область  $\lambda = 537 \div 474$  нм,  $E = 2,31 \div 2,62$  эВ [225, 311]. Из всех интергалогенидов у ClF наименьшее значение матричного элемента взаимодействия диабатических состояний  $\tilde{B}^3\Pi_0^+(0^+)$ , сходящегося в  $Cl + F^*$ , и  $Y^3\Sigma^-(0^+)$ , сходящегося к  $Cl + F$  ( $V_{BY} \approx 6 \text{ см}^{-1}$  [136]). С другой стороны,  $\tau_{\text{рад}}^{B,v} = 350$  мкс – наибольшее. Преддиссоциация энергетически возможна при  $B, 9, J > 23$ , и она хорошо конкурирует с люминесценцией; последняя для уровней  $B, v > 10$  не наблюдалась (см. [225, 311] и сс.). Столкновительные процессы исследованы для  $B, v$  слабо; имеются только оценки эффективной константы скорости самотушения люминесценции  $k \approx 2,3 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$  (см. [225] и сс.).

Спектральная область  $\lambda \approx 474 \div 297$  нм,  $E \approx 2,62 \div 4,17$  эВ. Никакими сведениями о фотопроцессах в этой области спектра мы не располагаем. Они должны быть похожи на фотопроцессы в других интергалогенидах в области энергий, меньших, чем у ионно-парных и ридберговских состояний.

Спектральная область  $\lambda \approx 297 \div 97,93$  нм,  $E \approx 4,17 \div 12,66$  эВ [83, 162]. При возбуждении ClF пучком быстрых электронов наблюдали люминесценцию  $\lambda = 286 \div 272$  нм, которую по аналогии с другими интергалогенидами и галогенами отнесли к переходу  $D'2 \rightarrow A'2$ . Точная идентификация верхнего состояния, в том числе в рамках связи Гунда  $a$ , не произведена. Хотя переход

$D', 0 \leftarrow X, 0$  соответствует  $\lambda = 297$  нм (см. табл. 3.12), ясно, что поглощение, соответствующее ионно-парным состояниям, лежит в значительно более коротковолновой области спектра. Никаких сведений об этих переходах нет. Авторы [83] сообщают о наличии ридберговских серий в спектре поглощения ClF  $\lambda = 129 \div 140$  нм.

Рекомбинация с излучением фрагментов ClF. Получить представление об этих процессах можно, ознакомившись с данными о рекомбинации с излучением фрагментов BrCl.

### 3.10. ГАЛОГЕНИДЫ ВОДОРОДА

#### 3.10.1. Общий обзор [79, 133, 179, 232, 391]

Спектроскопические свойства галогенидов водорода описываются в терминах связи  $\Lambda - S$  (HF, HCl),  $\Omega - \omega$  (ридберговские состояния HI, частично HBr) и  $\Omega - \omega$  с примесью связи типа C (валентные состояния HI, возможно, HBr), см. п. 1.2.2. Из валентных состояний, сходящихся к  $H(1s^2S) + X(np^5^2P_J)$ ,  $n = 2, 3, 4, 5$  для  $X = F, Cl, Br, I$  соответственно, только основное  $X^1\Sigma^+ (^+0^+)$  является связанным. Все остальные считаются отталкивательными; "считаются" потому, что для больших расстояний никаких данных о КПЭ NH нет, а при  $R_{H-X} \approx R_e^X$  это утверждение справедливо.

К состояниям  $H(1s^2S) + X(np^5^2P_J)$  [далее  $H(1s^2S) \equiv H$ ] сходятся четыре состояния (в терминах  $\Lambda - S$ -связи): ...  $\sigma^2\pi^4X^1\Sigma^+$ ,  $\sigma^2\pi^3\sigma^*a^3\Pi$ ,  $\sigma^2\pi^3\sigma^*A^1\Pi$ ,  $\sigma\pi^4\sigma^*H(t)^3\Sigma^+$  в порядке возрастания энергии (рис. 3.40). При большом С-О-взаимодействии они расщепляются на восемь состояний  $\sigma^2\pi^4X0^+ (^1\Sigma^+)$ ,  $\sigma^2\pi^3\sigma^*2, 1, 0^-, 0^+, (^3\Pi)$ ,  $1 (^1\Pi)$ ,  $\sigma\pi^4\sigma^*1, 0^- (^3\Sigma^+)$ . Три из этих состояний сходятся к  $H + X(np^5^2P_{1/2}) \equiv X^* - 0^+ (^3\Pi)$  и  $1, 0^- (^3\Sigma^+)$ ; все остальные – к  $H + X(np^5^2P_{3/2}) \equiv X$ . Переходы во все эти состояния являются одноэлектронными и соответствуют переводу одного из несвязывающих электронов атомов галогена  $\text{прл}_{x,y}$  или связывающего  $\sigma$  электрона на разрыхляющую  $\sigma^*$  орбиталь, что приводит к диссоциации NH. Интенсивности оптических переходов между этими состояниями определяются правилами, соответствующими различным видам связей, и зависят от силы С-О-взаимодействия, т. е. от заряда ядра атома  $X$  (см. п. 1.2.2).

Следующими по энергии возбуждения при  $R_{H-X} = R_e^X$  в NH,  $X \neq F$ , являются ридберговские состояния конфигурации



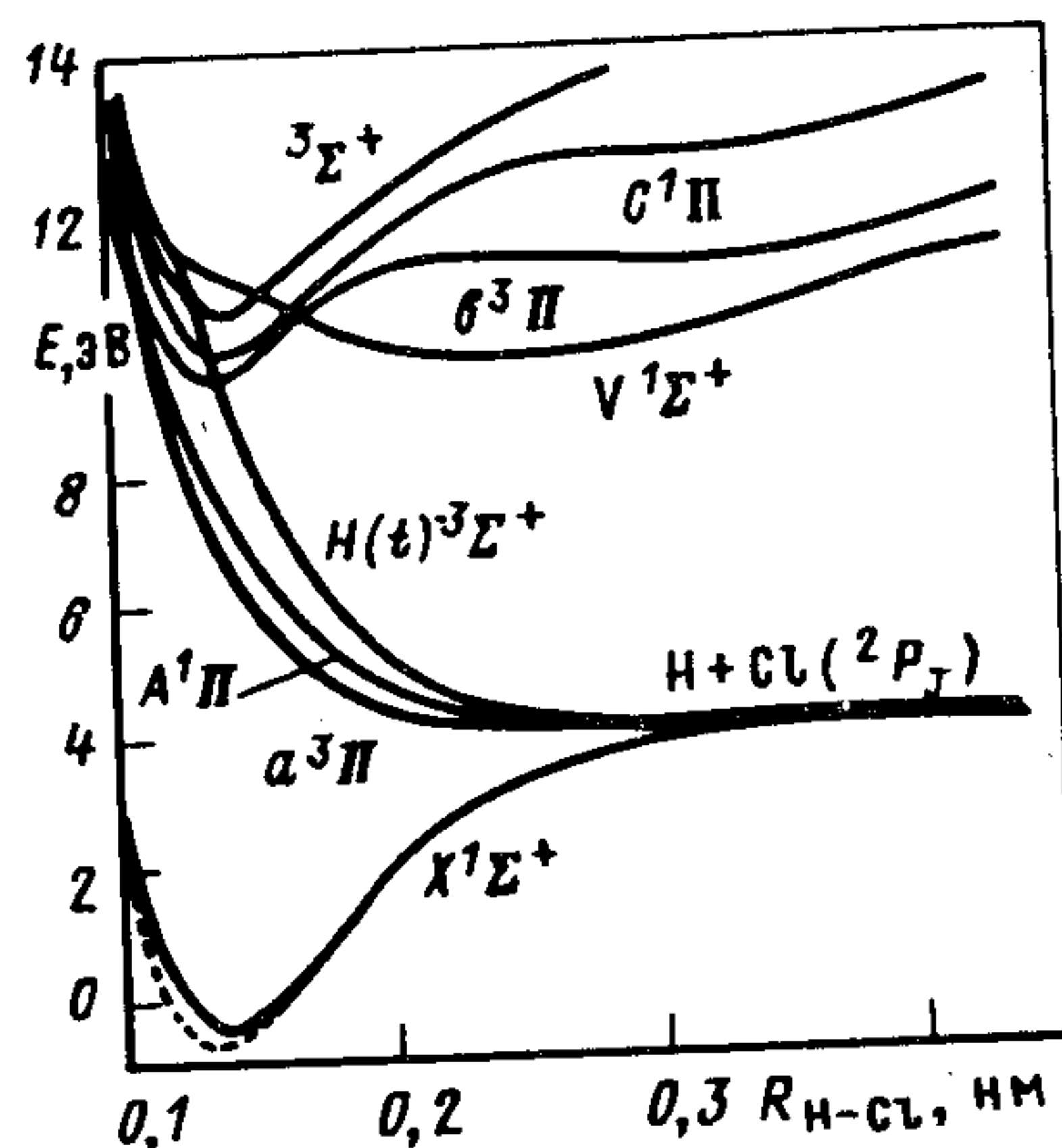


Рис. 3.40. Кривые потенциальной энергии HCl (расчет); пунктиром проведена кривая Ридберга — Кляйна — Риса [391]

(...  $\sigma^2 \pi^3 \ ^2P_{3/2,1/2}$ )<sub>C</sub>  $n_{\min}$  s  $\sigma$ ,  $v = 0$  —  $b_2 \ ^3P_2$ ;  $b_1 \ ^3P_1$ ;  $b_0 \ ^3P_0$ ;  $\ ^3P_0^-$ ; C  $\ ^1\Pi$  (2, 1, 0, 0, 1 в терминах связи C),  $n_{\min} = 3, 4, 5, 6$  для  $X = F, Cl, Br, I$  соответственно. В HI они образуют в некотором приближении дублет 2, 1 и триплет 0<sup>-</sup>, 0<sup>+</sup>, 1, как и положено при  $\Omega$ - $\omega$ -связи; в других HX расщепление в этих состояниях соответствует связи, промежуточной между  $\Omega$ - $\omega$  и  $\Lambda$ -S (HBr) или просто  $\Lambda$ -S-связи (HCl, HF). Еще выше по энергии расположены состояния, соответствующие  $n > n_{\min}$  и т. д. вперемешку с состояниями конфигурации (...  $\sigma^2 \pi^3 \ ^2P_{3/2,1/2}$ )  $n\pi$ , (...  $\sigma^2 \pi^3 \ ^2P_{3/2,1/2}$ )  $n\pi\sigma$ , а также состояниями, соответствующими переводу  $\sigma$  электрона на связывающую  $\sigma$ -орбиталь  $\sigma\pi^4\sigma^* \ V(B) \ ^1\Sigma^+ (0^+)$  (см. [79, 179, 232] и сс.) и т. д. Обозначения ридберговских состояний ( $b_2, b_1, d_2, d_1$  и т. д.) пока не устоялись; здесь мы пользуемся обозначениями, принятыми в [79].

При малом C-O-взаимодействии (HF, HCl) синглетные ридберговские состояния (C, D и т. д.) сходятся к иону  $HX^+ \ ^2P_{1/2}$ , триплетные  $b_2, b_1, b_0, d_2, d_1, d_0$  — к  $HX^+ \ ^2P_{3/2}$ ; энергетический интервал между колебательными уровнями одного состояния  $v' = 0, 1, 2$  значительно больше расщепления в триплете  $b_2, 0; b_1, 0; b_0, 0$ . При большом C-O-взаимодействии (HI) к  $\ ^2P_{1/2}$  сходятся "синглетные" и  $b_0^-, d_0^-$  ... состояния, к  $\ ^2P_{3/2}$  —  $b_2^-, b_1^-, d_2^-, d_1^-$  состояния и т. д.

Состояния конфигурации  $\sigma\pi^4\sigma^* \ V$  и т. д. сходятся к иону  $HX^+ A \ ^2\Sigma^+$ . Характер этих возбужденных состояний сложный: при  $R_{H-X} < R_e^X$  — близкий к ридберговскому; при больших  $R_{H-X}$  — близкий к ионно-парному. В HCl и HBr эти состояния имеют два минимума (расчет, рис. 3.40, дает неверные данные); коррелиру-

ют они с ионами  $H^+ + X^-$  или  $H^- + X^+$ , лежащими по энергии выше  $I_p \ HX$  [391].

Никакими сведениями о состояниях HX, переход в которые из основного — двухэлектронные (электронная конфигурация  $\sigma^2 \pi^2 \sigma^{*2} \ ^3\Sigma^-, \ ^1\Delta^1\Sigma^+$  и ...  $\pi^4 \sigma^{*2} \ ^1\Sigma^+$  [133]), а также о состояниях, сходящихся к атомам X в возбужденных состояниях, мы не располагаем.

Сведения о спектроскопических свойствах ридберговских состояний HX можно найти в [79].

**Рекомбинация с излучением фрагментов HX.** Рекомбинация с излучением атомов  $H + X (np^5 \ ^2P_J)$  в случае, если валентные состояния HX — чисто отталкивательные (см. выше), может быть только обращенной диссоциацией (см. п. 2.2.1). Наблюдать эти процессы можно только при высокой температуре, т. е. при заселении участков КПЭ HX, соответствующих достаточно малым  $R_{H-X}$ . Если же при больших  $R_{H-X}$  на КПЭ состояний, сходящихся к  $H + X (np^5 \ ^2P_{1/2})$ , есть хотя бы не очень глубокий ( $\sim 0,2 \div 0,3$  эВ) минимум, имеются шансы наблюдать эти процессы при температурах, близких к комнатной (см. аналогичные эксперименты в [67]. Особенно это относится к HI, HBr, поскольку в данном случае частотный фактор  $\nu^3$  (см. п. 1.2.5) может быть велик. Из-за возможно малого частотного фактора наблюдать подобные процессы при рекомбинации атомов  $H + X (np^5 \ ^2P_{3/2})$  может оказаться сложно.

Постановка такого эксперимента могла бы ответить на вопрос о характере валентных состояний при больших  $R_{H-X}$ .

О рекомбинации с излучением других фрагментов HX сказать пока ничего нельзя, поскольку сведения о состояниях, сходящихся к ним, отсутствуют.

### 3.10.2. Иодид водорода HI [58, 145]

Спектры поглощения и фотохимия HI в первой (A) полосе поглощения исследованы достаточно полно, в ВУФ-области спектра количественные спектры поглощения, по нашим данным, получены только в [355] (рис. 3.41). Достоверность последнего неизвестна, поскольку его не с чем сравнивать. В спектральной области  $\lambda = 300 \div 185$  нм погрешность сечений поглощения, видимо, не выше 30%.

Расчетные данные о КПЭ имеются только для валентных состояний HI; погрешность их велика (вплоть до 1 эВ) [133].



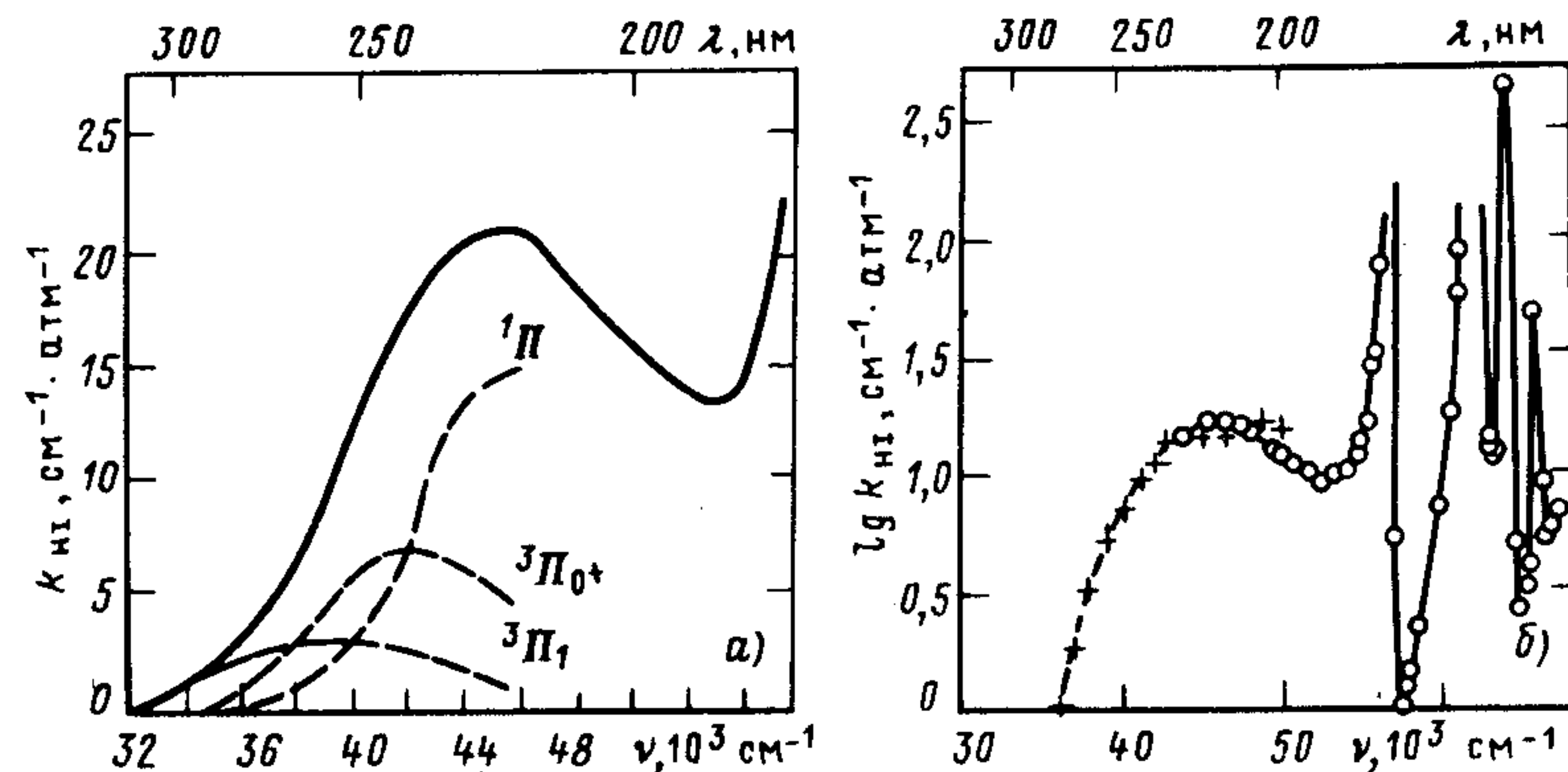
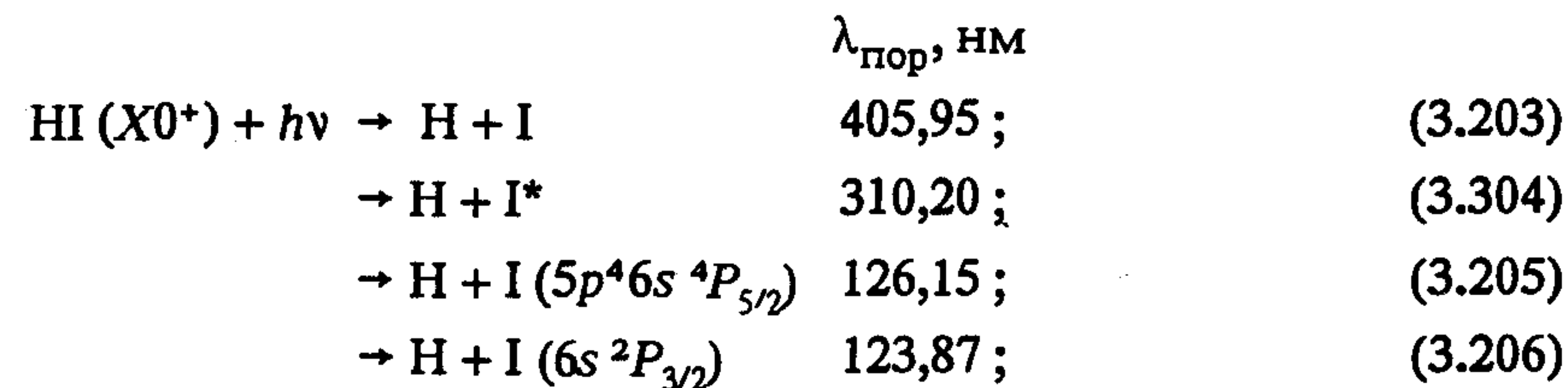


Рис. 3.41. Полное и парциальные, соответствующие переходам в состояния 1 ( $^1P$ ),  $0^+$  ( $^3P_0^+$ ), 1 ( $^3P_1$ ), сечения поглощения HI: спектральное разрешение  $\Delta\lambda = ?$ ;  $T = 293$  К; а — [48, с. 199]; б — [355]

При энергии фотона, меньшей  $I_p$  (10,38 эВ,  $\lambda = 119,44$  нм), энергетически возможны следующие процессы фотораспада HI:



В области спектра  $\lambda = 300 \div 185$  нм наблюдаются переходы только в валентные отталкивательные состояния, коррелирующие с  $\text{H} + \text{I}$ ,  $\text{H} + \text{I}^*$  (рис. 3.42). Эти состояния хорошо описываются в терминах  $\Omega - \omega$ -связи с примесью связи  $C$  (см. п. 1.2.2). Соответственно переход в состояние  $0^+$  ( $^3P$ ), коррелирующий с  $\text{H} + \text{I}^*$ , имеет достаточно большую силу (см. рис. 3.41, а). Количественные данные о  $\sigma_{\text{HI}}^{\text{HI}}(\lambda)$  имеются только для  $\lambda > 185$  нм (см. рис. 3.41, а [145] и сс.). На основании этих и полученных позже, не противоречащих им данных, можно считать, что переход в области энергий  $E = 6,2 \div 6,7$  эВ ( $\lambda = 200 \div 185$  нм) осуществляется только в состояние 1 ( $^1P$ ) и сопровождается диссоциацией на  $\text{H} + \text{I}$ . Каков вклад переходов в состояния 1,  $0^-$  ( $^3\Sigma^+$ ), сходящихся к  $\text{H} + \text{I}^*$ , судить сложно, поскольку полосы поглощения, соответствующие этим переходам, лежат, повидимому, под интенсивными полосами, соответствующими переходам в ридберговские состояния,  $\lambda < 185$  нм.

Рис. 3.42. Кривые потенциальной энергии HI [58, 145]

Никакими данными о фотораспаде и фотолюминесценции в спектральной области  $\lambda = 185 \div 119$  нм мы не располагаем. Известно только, что некоторые из вращательных уровней ридберговских состояний диффузны (см. [58, 79] и сс.). До  $\lambda = 126,15$  преддиссоциация возможна только по каналам (3.203), (3.204). Пользуясь правилами отбора для преддиссоциации, можно в некоторых случаях установить наиболее вероятный ее канал.

### 3.10.3. Бромид водорода HBr

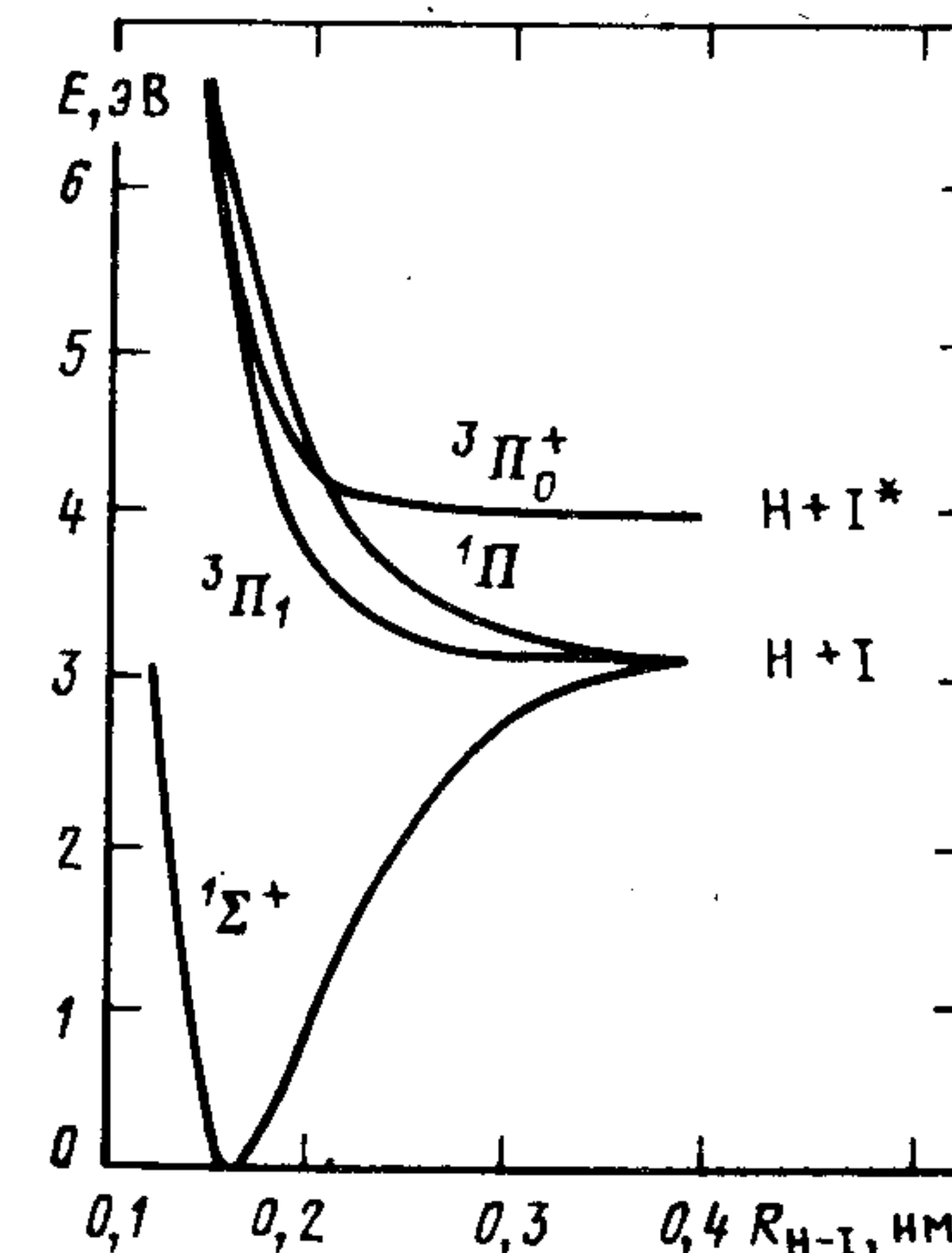
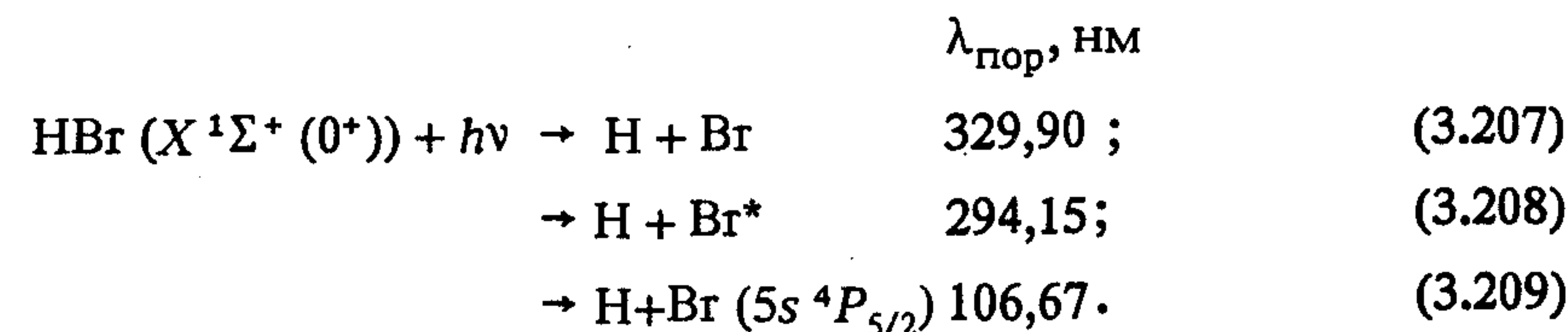
Спектр поглощения HBr в А-полосе представлен на рис. 3.43. Хотя спектр поглощения в области спектра  $\lambda = 150 \div 105$  нм измерен с достаточно хорошим разрешением, пользоваться в практических целях им затруднительно, поскольку линии поглощения очень узки; на многих из них уже при малых давлениях (иногда при  $p_{\text{HBr}} = 0,1$  Па) начинается перепоглощение. Гораздо информативнее данные о положении полос и их силе осциллятора (см. ниже и [337]).

Точность измерения спектра поглощения (рис. 3.43) достаточно велика, погрешность, по-видимому, не превышает 20%; об этом свидетельствует и сравнение с ранее полученными данными (см. [337] и сс.).

Достаточно точными сведениями о КПЭ HBr мы не располагаем.

В природе содержится два изотопа HBr:  $\text{H}^{79}\text{Br}$  (51%) и  $\text{H}^{81}\text{Br}$  (49%), свойства HBr и DBr различаются достаточно сильно (см. [79]).

При энергии фотона, меньшей  $I_p$  (11,67 эВ,  $\lambda = 106,23$  нм), энергетически возможны следующие каналы фотораспада HBr:





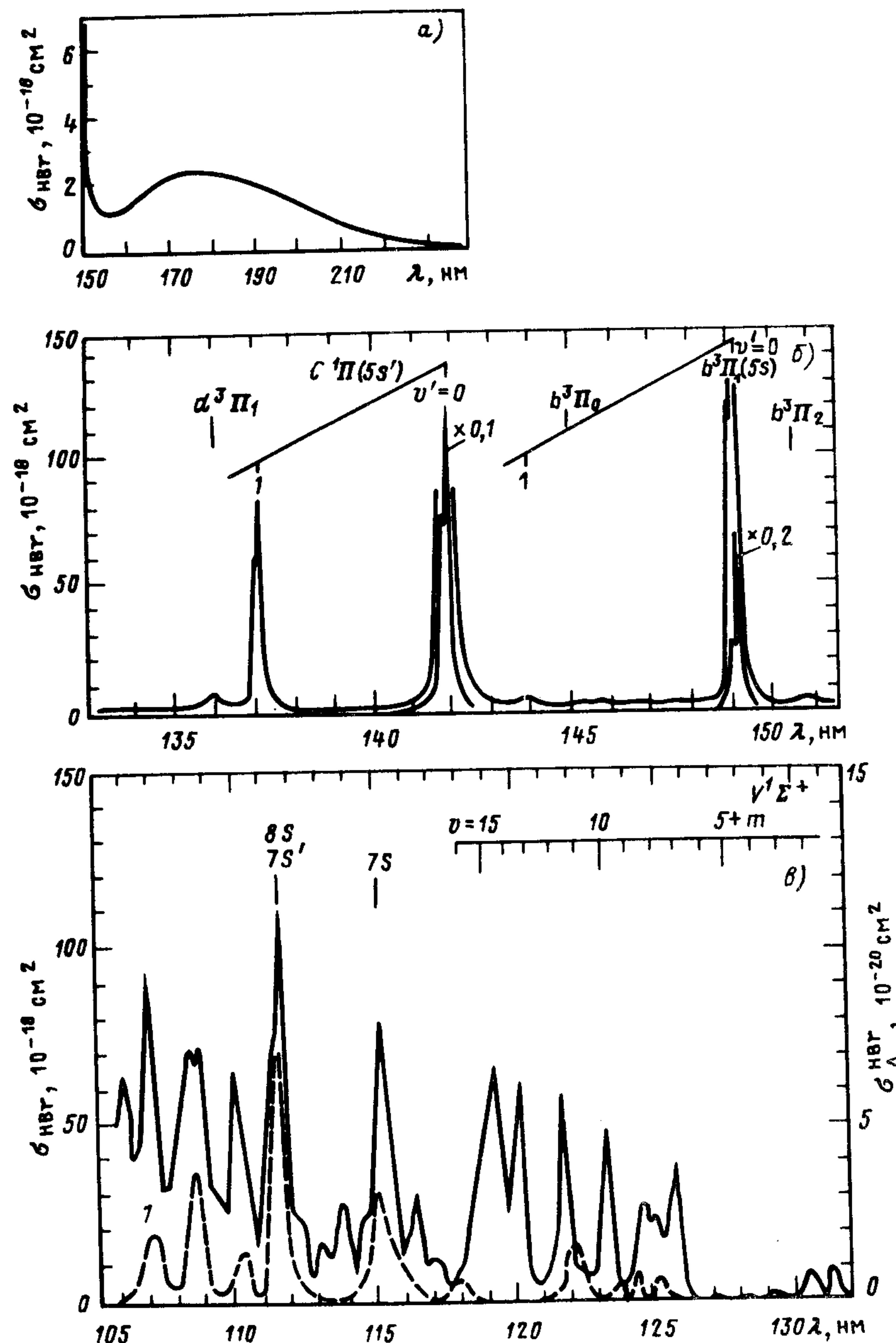


Рис. 3.43. Спектр поглощения HBr:  
 спектральное разрешение  $\Delta\lambda = 0,1$  нм ( $\lambda = 235 \div 150$  нм),  $0,05$  нм ( $\lambda = 150 \div 105$  нм),  
 $T = 293$  К; 1 — сечение возбуждения люминесценции в УФ-области спектра, см.  
 п. 3.10.3 [337]

Спектральная область  $\lambda > 150$  нм,  $E < 8,26$  эВ. С-О-взаимодействие в HBr примерно в 2 раза слабее, чем в HI; это следует из расщепления мультиплетов  $HX^+$  ( $^2P_{3/2}$ ,  $^2P_{1/2}$ ),  $X = I, Br$  (0,6 и 0,33 эВ соответственно) [79, 179]. Неверно поэтому считать, что А-полоса целиком обусловлена переходом  $A^1\Pi(1) \leftarrow X^1\Sigma^+(0^+)$  (см. [79] и сс.). В длинноволновой ее части должен быть вклад от переходов  $^3\Pi_0^+(0^+) \leftarrow X, v''$  и  $^3\Pi_1(1) \leftarrow X, v''$ . Расщепление синглет ( $^1\Pi$ ) – триплет ( $^3\Pi_\Omega$ ,  $\Omega = 2, 1, 0$ ) при увеличении "доли"  $\Lambda - S$ -связи становится больше, чем расщепление в триплете (см. п. 1.2.2). Поскольку сечение перехода  $A \leftarrow X, 0$  в этой части А-полосы уменьшается, даже при  $f_{^3\Pi_0^+} \ll f_{^1\Pi}$   $\Phi_{Br}^{HBr}(\lambda)$  в этой части спектра может оказаться значительным. Никакими данными о фотохимии HBr в этой части спектра мы не располагаем.

Спектральная область  $\lambda = 150 \div 106,23$  нм,  $E = 8,26 \div 11,67$  эВ [334, 337]. С-О-взаимодействие в HBr не слишком велико, поэтому сила осциллятора переходов в триплетные состояния  $b_i, d_i$  и т. д. (см. п. 3.10.1) относительно мала ( $< 0,03$ ); у синглетных состояний  $C, D$  и т. д. она гораздо выше,  $f = 0,17$  для  $C, 0 \leftarrow X, 0$ . У переходов в состояния конфигурации  $np^4\sigma^*$  [ $V(B)$  и т. д.]  $f < 5 \cdot 10^{-3}$  [337].

Все ридберговские состояния  $b_i, d_i$  и т. д.,  $C, D$  и т. д. очень сильно возмущены валентными состояниями или состоянием  $V(B)$ ; при  $\lambda > 124$  нм люминесценция HBr не наблюдается:  $\Phi_L^{HBr}(\lambda) \lesssim 10^{-3}$ . При заселении достаточно высоких колебательных уровней  $V(B)$ ,  $v$  наблюдается оптический переход с этих уровней на высокие колебательные уровни состояния  $X, v''$  и отталкивательные части состояний, сходящихся к  $H+Br$ ,  $\lambda_{lum} < 215$  нм (см. [79] и сс.). В оптическом переходе из  $X, 0$  происходит заселение, по-видимому, достаточно высоких колебательных уровней состояния  $V(B)$ , которое, как и у HCl, имеет два минимума, один с  $R_e^V \approx R_e^X$ , другой при  $R_e^V > R_e^X$  (ионно-парная часть состояния  $V$ , см. п. 3.10.1). Из этой части и происходит люминесценция с  $\Phi_L^{HBr}(\lambda) \lesssim 10^{-3}$ , по-видимому, состояние  $V(B)$  в его ридберговской части сильно возмущено валентными. Количественные данные о  $\Phi_L^{HBr}(\lambda)$  ненадежны, поскольку спектр люминесценции авторами [337] не измерялся, и точность полученных данных невелика.

При  $\lambda \leq 106,67$  нм энергетически возможным становится фотораспад по каналу (3.209). Этот процесс исследован количественно в [334] (см. табл. П.1 приложения).

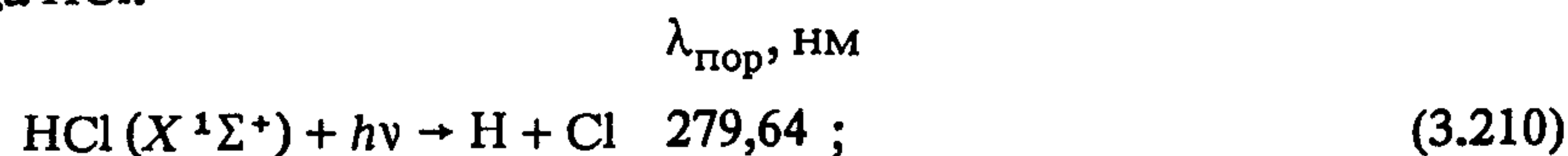


### 3.10.4. Хлорид водорода HCl

Спектр поглощения HCl (рис. 3.44) получен той же группой авторов, что и спектр поглощения HBr, точность его примерно такая же (см. п. 3.10.3). КПЭ HCl рассчитаны в нескольких работах, погрешность их при  $R_{H-Cl} \approx R_e^X$  в лучших расчетах не выше, чем 0,4 эВ [163, 232, 391]; неплохо рассчитаны силы осциллятора переходов в синглетные ридберговские состояния конфигурации  $\sigma^2\sigma^3 ns\sigma^* {}^1\Pi$  [163].

Наибольшее распространение в природе имеют два изотопа HCl:  $H^{35}Cl$  (0,755),  $H^{37}Cl$  (0,245). Свойства HCl и DCl, как и в других галогенидах водорода, должны различаться достаточно сильно.

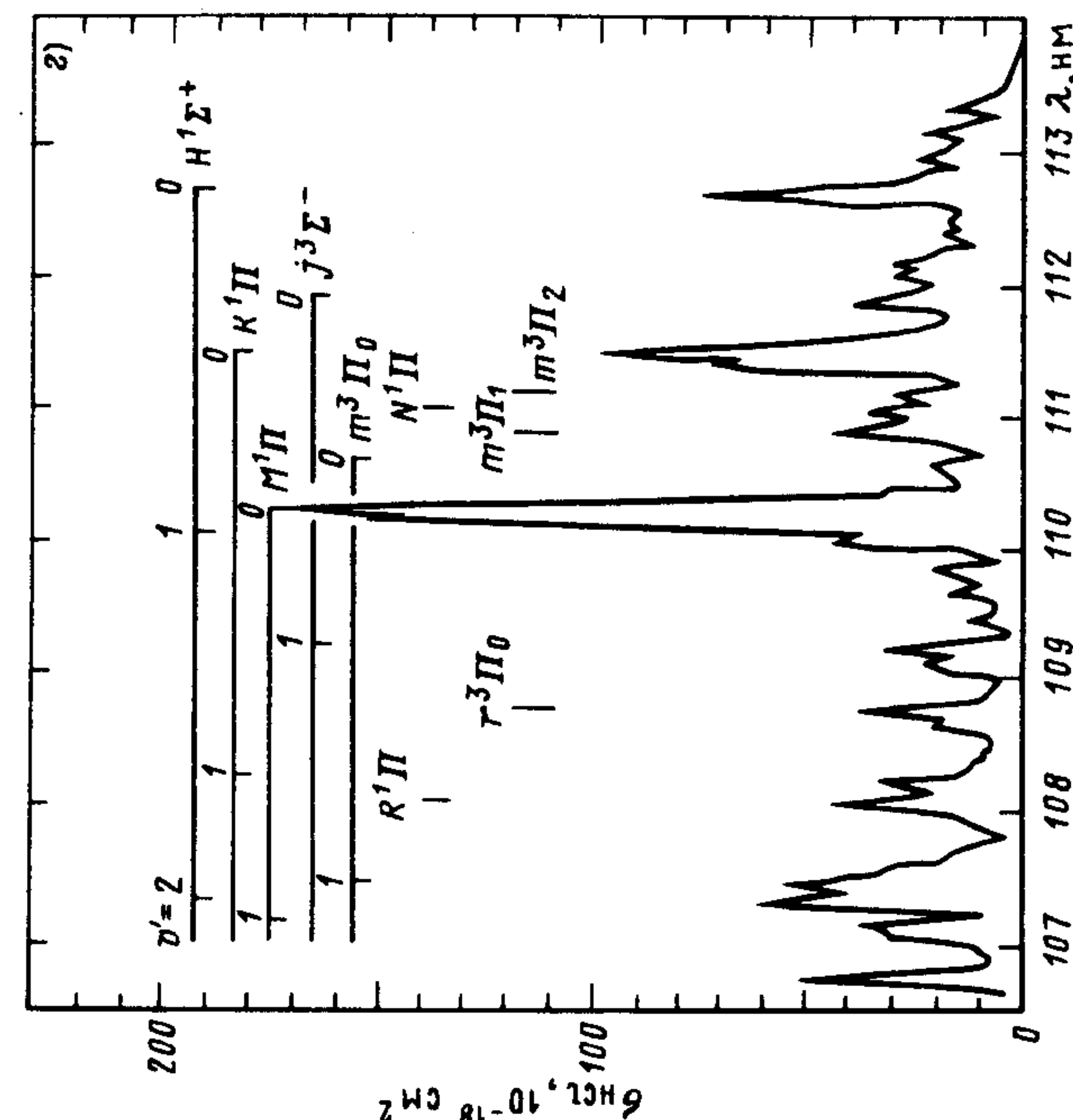
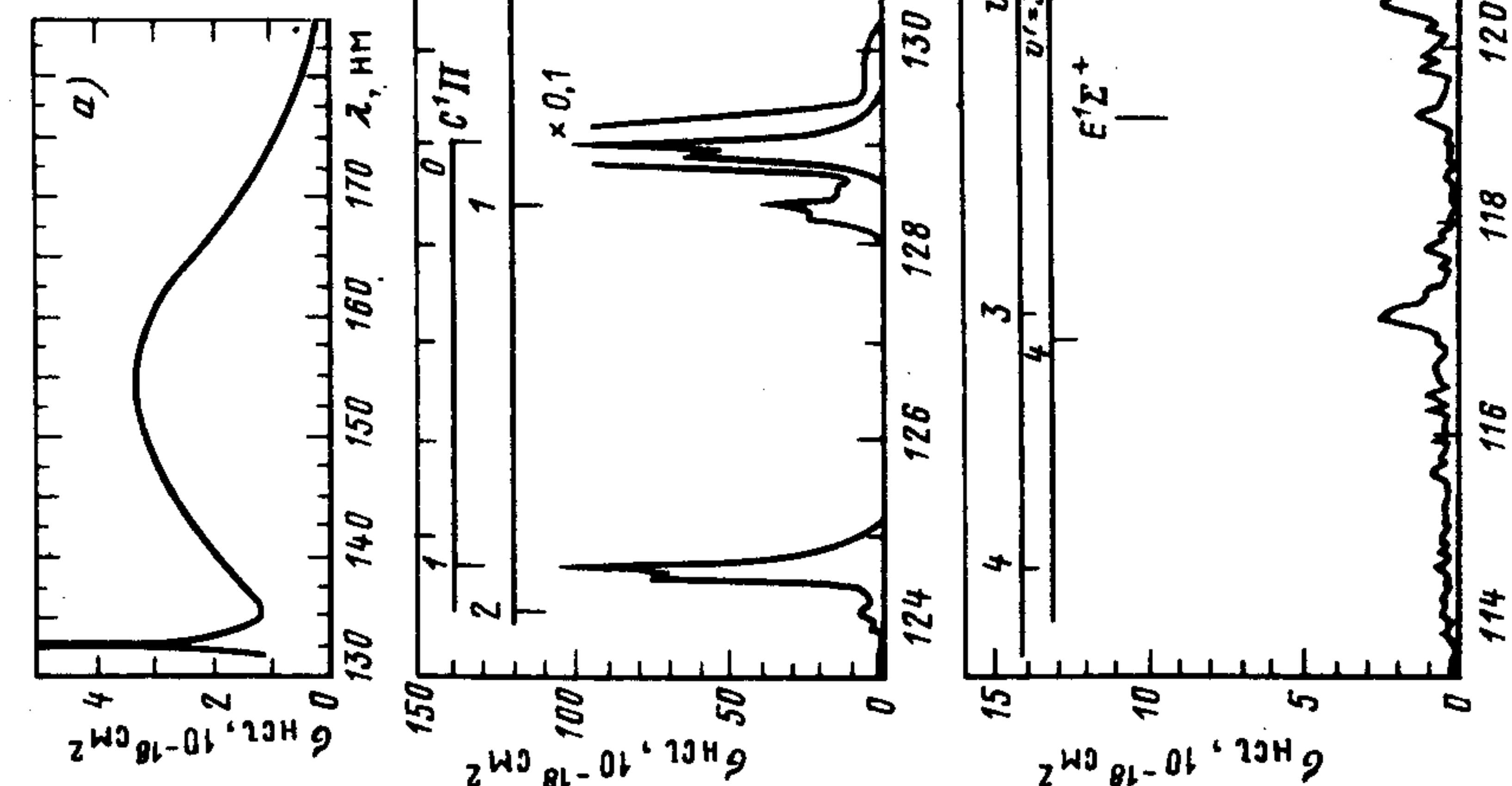
При энергии фотона, меньшей  $I_p = (12,748 \text{ эВ}, \lambda = 97,5 \text{ нм})$ , энергетически возможны следующие процессы фотораспада HCl:



Спектральная область  $\lambda > 135 \text{ нм}$ ,  $E < 9,18 \text{ эВ}$  [193]. Спин-орбитальное взаимодействие в HCl невелико, поэтому вклад перехода  ${}^3P_0^+(0^+) \leftarrow X, v'$ , по-видимому, может сказываться только слабо в длинноволновой части А-полосы,  $\lambda = 185 \div 135 \text{ нм}$ . Как и в других галогенидах, во франк-кондоновской зоне состояние  ${}^1\Pi$  находится выше состояния  ${}^3\Pi$ . Поэтому вслед за оптическим переходом  $A {}^1\Pi \leftarrow X, v''$  в процессе диссоциации состояния А может наблюдаться динамическое взаимодействие компонентов состояний, сходящихся к компонентам дублета Cl ( ${}^2P_{3/2,1/2}$ ) (состояние А  ${}^1\Pi$  сходится к  $H + Cl$ ,  ${}^3P_0^+$  — к  $H + Cl^*$ ). Расчет [193] показал, что при заселении части состояния А с энергией, большей, чем 10 эВ, относительно уровня X, 0 ( $\lambda < 124 \text{ нм}$ ) в процессе диссоциации образуются Cl и Cl\* в отношении 2:1, что соответствует отношению их статистических весов; при уменьшении энергии фотона это отношение увеличивается (4,2:1 при  $h\nu = 6,4 \text{ эВ}, \lambda = 194 \text{ нм}$ ) из-за изменения влияния динамических процессов. Ясно, что этот эффект не описывается в рамках модели Ландау-Зинера (см. пп. 1.2.8, 1.2.9).

Вполне вероятно, что подобные процессы могут иметь место и при фотодиссоциации HF в А-полосе поглощения. Экспериментальных подтверждений этих расчетов, насколько нам известно, ни для каких галогенидов не получено.

Рис. 3.44. Спектр поглощения HCl: спектральное разрешение  $\Delta\lambda = 0,1 \text{ нм}$  ( $\lambda = 185 \div 135 \text{ нм}$ ),  $0,05 \text{ нм}$  ( $\lambda = 135 \div 106 \text{ нм}$ );  $T = 293 \text{ К}$  (см. п. 3.10.4) [336]



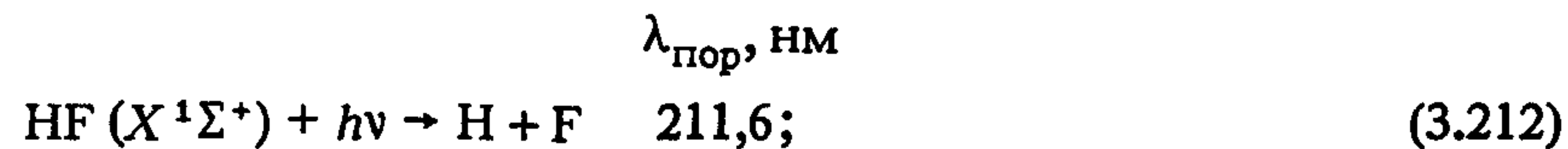


Спектральная область  $\lambda = 135 + 97,25$  нм,  $E = 9,18 \pm 12,75$  эВ [336]. Фотохимия HCl и HBr в ридберговских состояниях очень похожа, только, как и положено, соотношение сил осциллятора переходов в триплетные и синглетные состояния, сходящиеся к HCl ( $^2P_{3/2}$ ;  $^2P_{1/2}$ ) (см. п. 3.10.3), еще меньше. Так же как и в HBr, наблюдается слабая люминесценция в УФ- и ВУФ-областях спектра при заселении уровней  $V$ ,  $v' > 8$ ,  $\lambda_{\text{возб}} \leq 122$  нм, находящихся выше перевала из ридберговской зоны в ионно-парную зону КПЭ и при заселении ридберговских состояний  $H^1\Sigma^+$ ,  $M^1\Pi$ ,  $R^1\Pi$ , лежащих выше по энергии, чем  $V$ , 8. Спектры люминесценции в [336] не измерены, данные о  $\sigma_{\text{д}}^{\text{HCl}}(\lambda)$  не очень точны. Кроме того, на некоторых рисунках, по-видимому, ошибочно нанесены шкалы. Поэтому здесь они не приведены.

### 3.10.5. Фторид водорода HF [84, 335, 363, 367]

Спектр поглощения HF приведен на рис. 3.45. Хотя он практически единственный в своем роде, можно считать, что погрешность определения  $k_{\text{HF}}(\lambda)$  не выше 20%, поскольку он получен так же, как и спектр поглощения HBr, HCl (см. пп. 3.10.3, 3.10.4). Количественно спектры поглощения в области энергий, соответствующих ридберговским состояниям  $h\nu > 11$  эВ [363], отсутствуют. КПЭ рассчитывались многократно; в зоне вертикальных переходов из  $X$ , 0 погрешность наилучших расчетов, по-видимому, не выше, чем 0,2 эВ [367] (рис. 3.46); имеются КПЭ Ридберга-Кляйна-Риса состояний  $V(B)^1\Sigma^+$  и  $X^1\Sigma^+$  для HF и DF (см. [84] и сс.).

При энергии фотона, меньшей  $I_p$  (16,0 эВ,  $\lambda = 77,5$  нм), энергетически возможны следующие каналы фотораспада HF:



Фотохимия HF при  $h\nu < 11$  эВ, что соответствует переходу на нижние колебательные уровни нижнего из связывающих состояний  $V(B)^1\Sigma^+$ , очень проста, если отвлечься от вопроса об относительной заселенности компонентов дублета фотофрагмента HF-F ( $^2P_{3/2,1/2}$ ) (см. п. 3.8.3). А-полоса целиком обусловлена переходом  $A^1\Pi \leftarrow X, 0$ , сопровождающимся диссоциацией HF на  $\text{H} + \text{F}(\text{F}^*)$ .

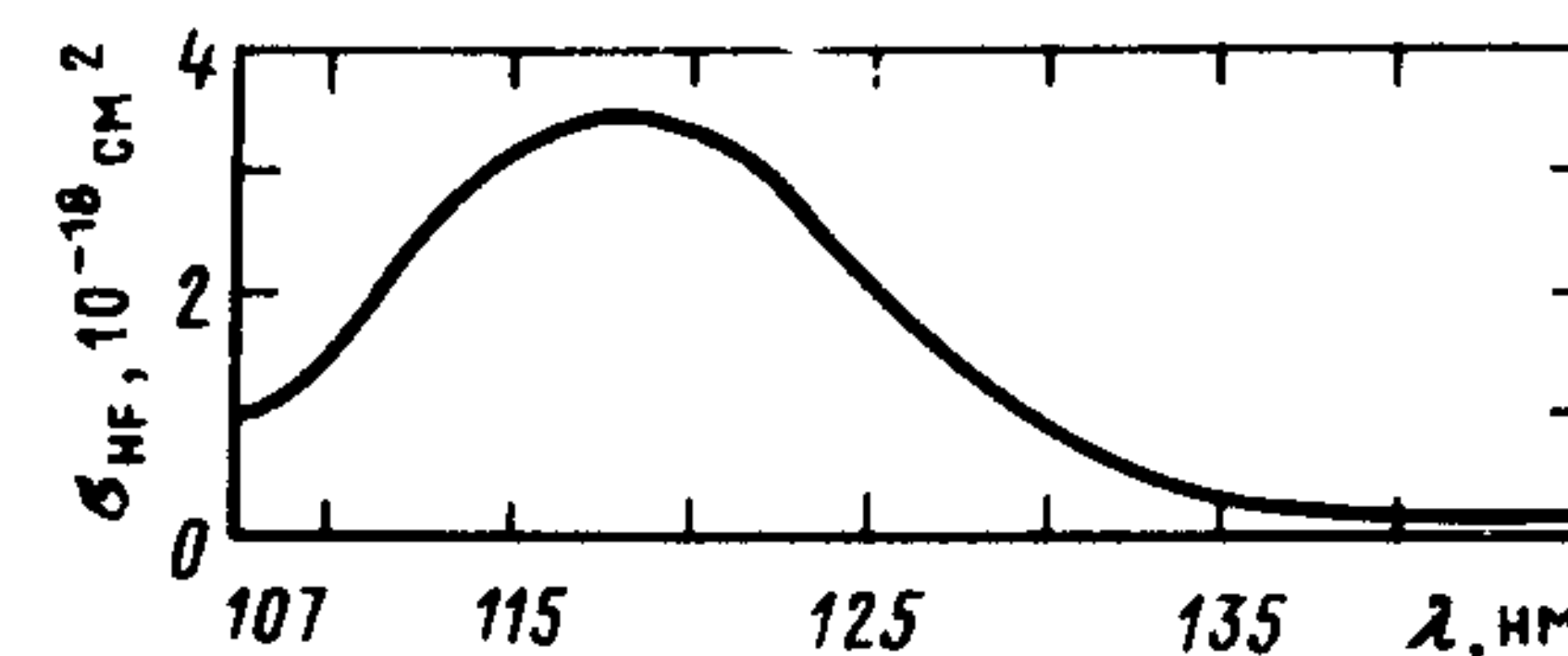


Рис. 3.45. Спектр поглощения HF ( $T = 293$  K [335])

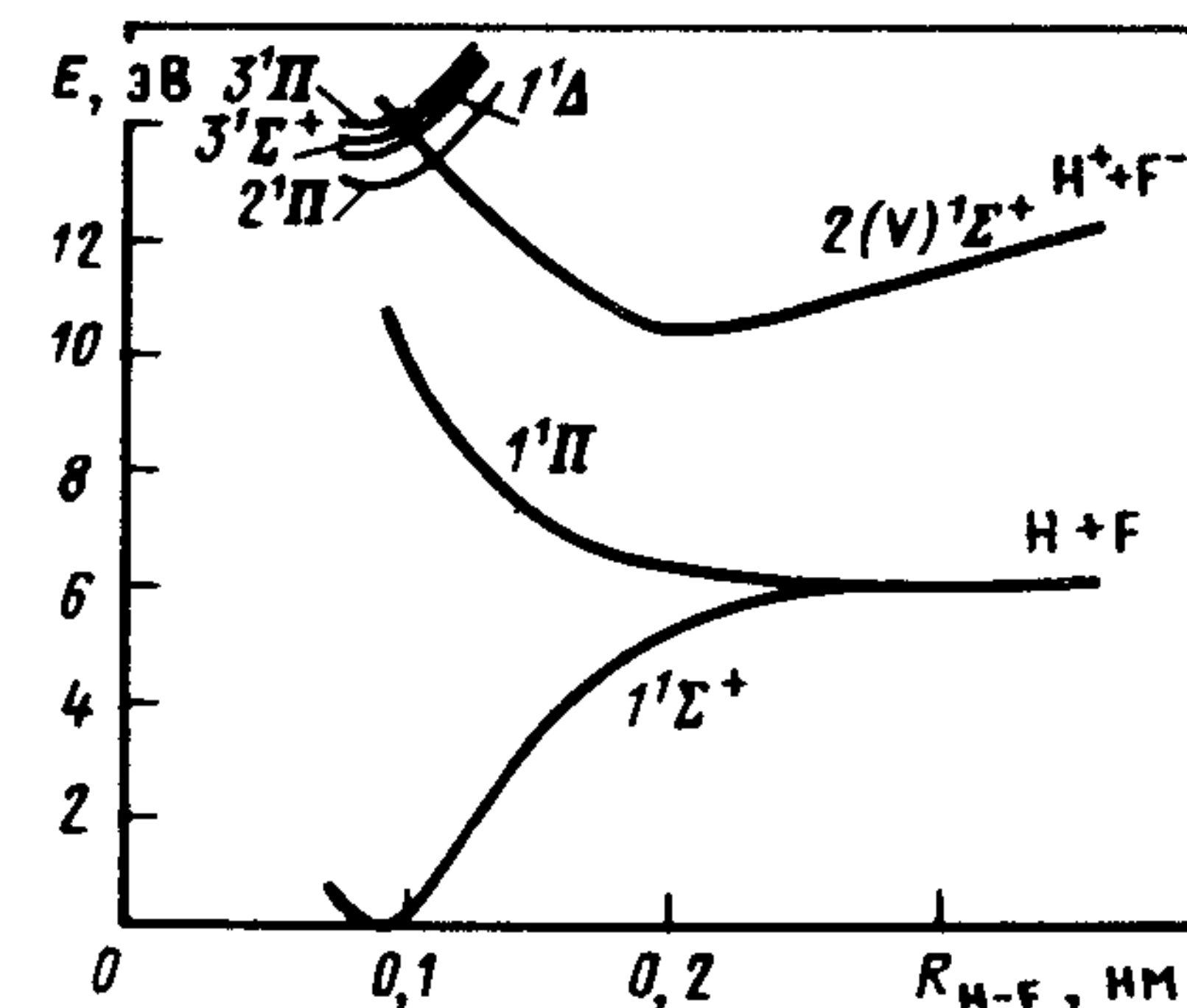


Рис. 3.46. Кривые потенциальной энергии HF (расчет) [367]

Нижнее связанное возбужденное состояние HF –  $V^1\Sigma^+$  (отличие от других  $\text{HX}^1$ !), которое во франк-кондоновской зоне является валентным, при меньших  $R_{\text{H-F}}$  – ридберговским (член серии, сходящейся к  $\text{HF}^+$  ( $A^2\Sigma^+$ ), больших  $R_{\text{H-F}}$  – ионно-парным [367]. Выше  $V$ , 26 оно возмущено ридберговским состоянием  $a^3\Pi$  (аналог  $b^3\Pi$  в HCl) и другими (рис. 3.46). Фотохимия HF в этой области спектра не исследовалась. Известно только, что наблюдается люминесценция состояния  $V$ ,  $v$ . Фотопроцессы в HCl и HF в областях энергий, соответствующих их ридберговским состояниям, должны быть схожи.

### 3.11. МОНООКСИД УГЛЕРОДА CO

Литература по фотопроцессам в CO огромна, в [79] (с приложениями) приведено 214 ссылок. В этом параграфе представлены данные, дающие общее представление о свойствах возбужденных состояний CO (конкретизировать их можно с помощью [79]), и более подробно – информация по процессам фотораспада CO.

Как и у других двухатомных молекул, имеющих близкие друг к другу равновесные межъядерные расстояния основного и возбужденных состояний и большие энергии диссоциации, спектр поглощения CO представляет собой прогрессии резких линий, истинный контур которых, как правило, невозможно измерить из-за недостаточного разрешения спектрального прибора и (или) из-за перепоглощения. Спектральные зависимости полно-



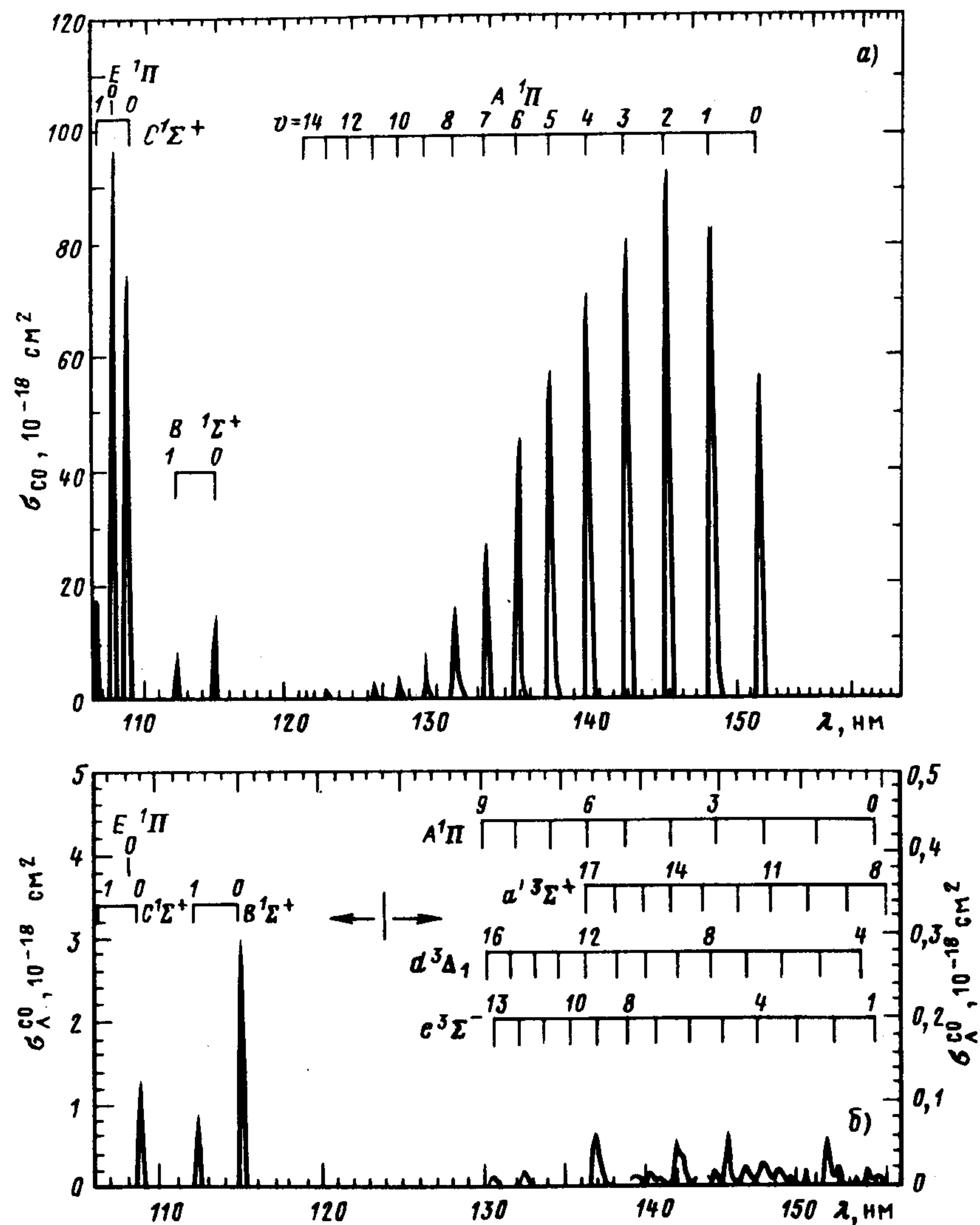


Рис. 3.47. Спектральные зависимости полного (а) и парциальных (б), соответствующих люминесценции в УФ-области спектра, сечений поглощения СО: спектральное разрешение  $\Delta\lambda = 0,03$  нм;  $T = 293$  К [281] (см. § 3.11)

го и парциальных сечений поглощения СО, соответствующих люминесценции в ВУФ- и УФ-областях спектра, имеют разную степень достоверности. Для  $\sigma_{\text{CO}}(\lambda)$  и  $\sigma_{\text{л, ВУФ}}^{\text{CO}}(\lambda) = \sigma_{\text{CO}}(\lambda)$ ,  $\lambda > 119,77$  нм (рис. 3.47, а), она определяется факторами, указан-

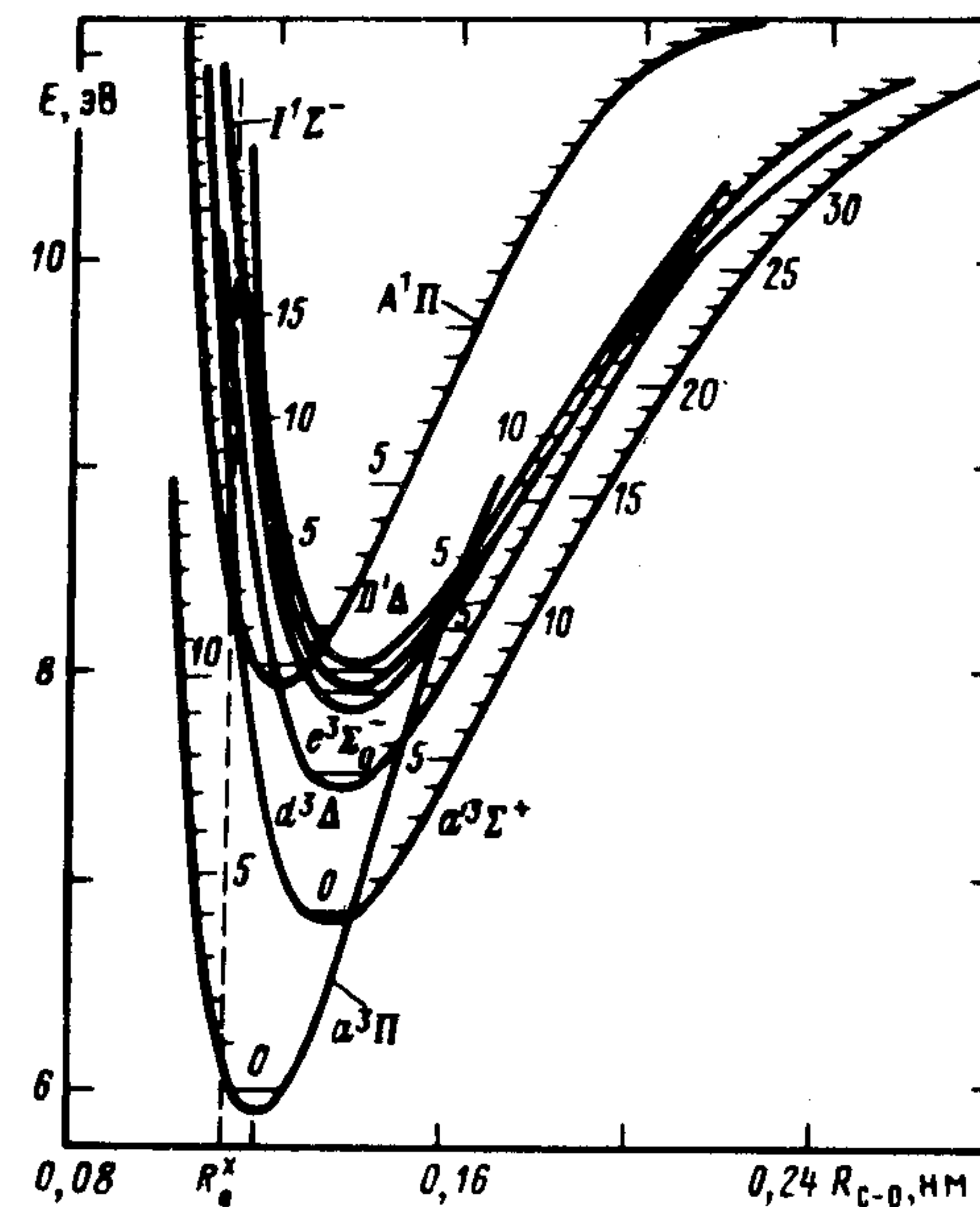


Рис. 3.48. Кривые потенциальной энергии СО [229]

ными выше. Точность  $\sigma_{\text{л, УФ}}^{\text{CO}}(\lambda)$  (рис. 3.47, б) ниже и неизвестна, поскольку, как и в других работах, выполненных Ли с сотр. [210, 282, 285, 287, 288, 290, 291, 394], спектр излучения не измерялся, регистрация излучения производилась с помощью неселективных приемников, а их калибровка осуществлялась по регистрации люминесценции ОН ( $A^2\Sigma^+$ ) при фотолизе  $\text{H}_2\text{O}$  (УФ-область спектра) или СО ( $A^1\Pi$ ) – при фотолизе СО (ВУФ-область спектра). Данные по парциальным сечениям и квантовым выходам, полученные таким образом, зависят от спектральных характеристик фотоприемников, следовательно, они несопоставимы, и к ним в полной мере относятся характеристики, сделанные по отношению к наблюдаемым квантовым выходам (см. § 1.1).

Добавим, что точность данных по  $\Phi_{\text{ОН(А)}}^{\text{H}_2\text{O}}(\lambda)$  невелика и неясна (см. § 4.1), калибровка по СО может приводить к ошибкам по указанным выше причинам.

КПЭ многих состояний СО хорошо известны (рис. 3.48, [79] и сс.). Для представления о характере возбужденных состояний СО некоторые сведения о них мы свели в табл. 3.13. Представленные в ней данные в основном получены из [15, 48, 79]; в слу-



Таблица 3.13. Свойства некоторых состояний СО по данным [79, 295] (см. примечания к табл. 3.1, 3.3, 3.4)

Состояние	$X^1\Sigma^+$	$a^3\Pi$	$a'^3\Sigma^-$	$d^3\Delta$	$e^3\Sigma^+$	$A^1\Pi$
$T_e$ , эВ	0	6,036	6,922	7,578	7,964	8,068
$\omega_e$ , см $^{-1}$	2169,81	1743,4	1228,6	1171,94	1117,72	1584,24
$\omega_e x_e$ , см $^{-1}$	13,288	14,36	10,47	10,635	10,686	19,40
$B_e$ , см $^{-1}$	1,9313	1,6912	1,3446	1,3108	1,2836	1,6115
$R_e$ , нм	0,1283	0,2057	0,1352	0,137	0,1384	0,1235
$\tau_{\text{рад'с}}$		$\sim 7,7 \cdot 10^{-3}$	$\sim 1 \cdot 10^{-5}$	$\sim 7,3 \cdot 10^{-6}$	$\sim 2 \cdot 10^{-6}$	$(9,0-10,7) 10^{-9}$ $\nu = 0+6$
Наблюдаемые переходы		$a \leftrightarrow X$ , полосы Камерона	$a' \leftarrow X$ , полосы Хопфилда- Беджа, $a' \leftrightarrow a$ , полосы Асунди	$d \rightarrow a$ , триплетные полосы	$e \rightarrow A$ , полосы Германа, $e \leftarrow X$	$A \leftrightarrow X$ , 4-я положитель- ная система

Состояние	$I^1\Sigma^-$	$D^1\Delta$	$b^3\Sigma^+, 3s\sigma$	$B^1\Sigma^+, 3s\sigma$	$C^1\Sigma^+, 3p\sigma$	$E^1\Pi, 3p\pi$
$T_e$ , эВ	8,069	8,174	{10,39}	10,78	11,396	{11,52}
$\omega_e$ , см $^{-1}$	1092,22	1094,0	{2199}	2112,7	2175,7	{2154}
$\omega_e x_e$ , см $^{-1}$	10,70	10,2	-	15,22	14,76	-

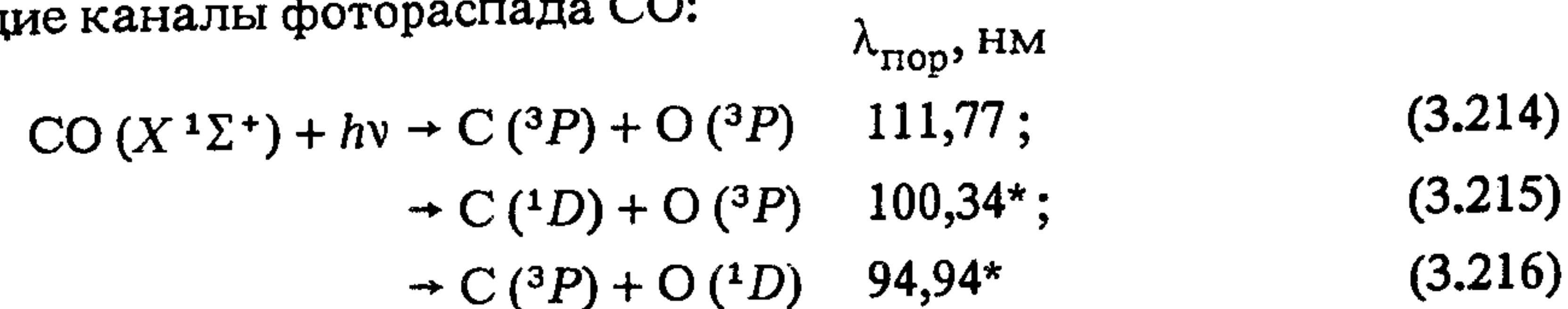
$B_e$ , см $^{-1}$	+, 2705	1,257	1,986	1,961	1,953	1,977
$R_e$ , нм	0,1391	0,1399	0,1113	0,112	0,1122	0,1152
$\tau_{\text{рад'с}}$	{ $\sim 10^{-4}$ }	{ $\sim 10^{-4}$ }	$\sim 6 \cdot 10^{-8}$	$\sim 2 \cdot 10^{-8}$	$\sim 2 \cdot 10^{-8}$	$\tau_{E \rightarrow A} = 10 \tau_{E \rightarrow X}$ [295] <sup>б</sup>
Наблюдаемые переходы	$I \leftarrow X$	$D - X$	$b \leftarrow a$ , 3-я положи- тельная система	$B \leftrightarrow X$ , полосы Хопфилда- Беджа, $B \leftrightarrow A$ , полосы Ангстрема	$C \leftrightarrow x$ , полосы Хопфилда- Беджа, $C \rightarrow A$ , полосы Герцберга	$E \rightarrow A$ , $E \leftarrow X$ , полосы Хопфилда- Беджа

Примечание: <sup>а</sup> — предиссоциирует с  $C$ ,  $\nu' = 1$ ; <sup>б</sup> — предиссоциирует с  $E$ ,  $\nu' = 0$ .



чае, если использовались другие источники, это отмечено ссылками.

**Процессы фотораспада CO [295].** При энергии фотона, меньшей  $I_p$  (14,01 эВ,  $\lambda = 88,75$  нм), энергетически возможны следующие каналы фотораспада CO:



(\* – запрещены правилом Вигнера).

В более длинноволновой области спектра единственным спонтанным процессом деградации энергии возбуждения CO является люминесценция. Все продукты фоторазложения CO, обнаруженные при  $\lambda > 111,8$  нм, – продукты вторичных реакций с участием возбужденных молекул CO (см. подробнее в [48, с. 200]).

Как уже отмечалось, равновесные межъядерные расстояния возбужденных и основного состояний CO близки, и все оптические переходы из последнего приходятся на связывающие части первых; возможное исключение – область спектра  $\lambda < 106$  нм [295]. Поэтому континуального поглощения в CO вплоть до  $I_p$  нет, и все процессы фотораспада CO до  $I_p$  протекают посредством преддиссоциации. Количественные данные о них появились совсем недавно [295]. Авторы этой работы показали, что интегральные (наблюдаемые, см. выше) квантовые выходы люминесценции CO в области спектра  $\lambda_{\text{люм}} = 800 \text{ нм} \div \lambda_{\text{возб}}$  при  $\lambda_{\text{возб}} = 107,6 \div 97 \text{ нм}$  (граница наблюдения) отличны от 0, и  $\varphi_{\text{CO}}(\lambda) = 0,9 \div 1,0$  [исключение  $\text{C}^1\Sigma^+ v' = 1$ ,  $\lambda_{\text{возб}} = 106,31 \text{ нм}$ ; здесь  $\varphi_{\text{CO}}(\lambda) = 0,6$ ]. Преддиссоциация вызывается состояниями (видимо, синглетными), сходящимися к  $\text{C} (^3P) + \text{O} (^3P)$ . Точность этих данных неизвестна по указанным выше причинам. Верхняя граница давлений, при которых ими можно пользоваться, оценивается по известным данным о радиационных временах жизни  $\text{CO}^*$  (см. начало гл. 2),  $p \approx 1,3 \cdot 10^3 \text{ Па}$ ; вполне возможно, что она значительно выше.

**Рекомбинация с излучением фрагментов CO.** К пределу диссоциации  $\text{CO} - \text{C} (^3P) + \text{O} (^3P)$  сходится  $6 \times 3 = 18$  синглетных, триплетных и квинтетных состояний CO. КПЭ известны далеко не для всех из них; к сожалению, мы не располагаем данными о

КПЭ CO при больших межъядерных расстояниях, и неясно, какие из известных к настоящему времени состояний сходятся к нижнему пределу диссоциации. Поэтому делать прогнозы о константах скорости рекомбинации с излучением  $\text{C} (^3P) + \text{O} (^3P)$  мы поостережемся.

По-видимому, так же как и в случае  $\text{O}_2$  (см. п. 3.4.2), рекомбинация с излучением более высоколежащих фрагментов CO должна протекать на фоне быстрой преддиссоциации, т. е. не может быть трехчастичной рекомбинацией с излучением.

### 3.12. Монооксид азота NO

Исследованию спектроскопии NO посвящено огромное число работ (в [79] имеется 288 ссылок). Поэтому, как и в случае с CO, представим сведения, позволяющие создать общее впечатление о свойствах возбужденных состояний NO и, более подробно, информацию о фотораспаде NO и рекомбинации с излучением фрагментов NO. При желании подробные сведения о свойствах возбужденных состояний NO и столкновительных процессах с их участием можно найти в [15, 79] и сс.

Континуальное поглощение в NO вплоть до  $I_p$  очень слабо по сравнению с поглощением в резких полосах. Силы осциллятора колебательных полос поглощения из основного состояния  $X, 0$  не слишком велики ( $f < 6 \cdot 10^{-3}$  [79]). Однако из-за малой ширины линий при не слишком высоком разрешении перепоглощение имеет место.

Спектром поглощения, представленным на рис. 3.49 (см. также [210]), пользоваться можно с осторожностью; как всегда, в таких случаях для расчета поглощения лучше использовать данные о силах осциллятора колебательных полос или силах вращательных линий (см. [15, 48, с. 207; 79, 210] и сс.) с учетом их ширины при данной температуре и спектрального разрешения прибора.

КПЭ NO многократно рассчитывались, некоторые из них (дублетные и квартетные) известны на основании экспериментальных данных. На рис. 3.50 представлено лишь небольшое число из КПЭ множества дублетных, квартетных и секстетных состояний, сходящихся к нижним пределам диссоциации NO. Сведения о свойствах некоторых состояний NO приведены в табл. 3.14.



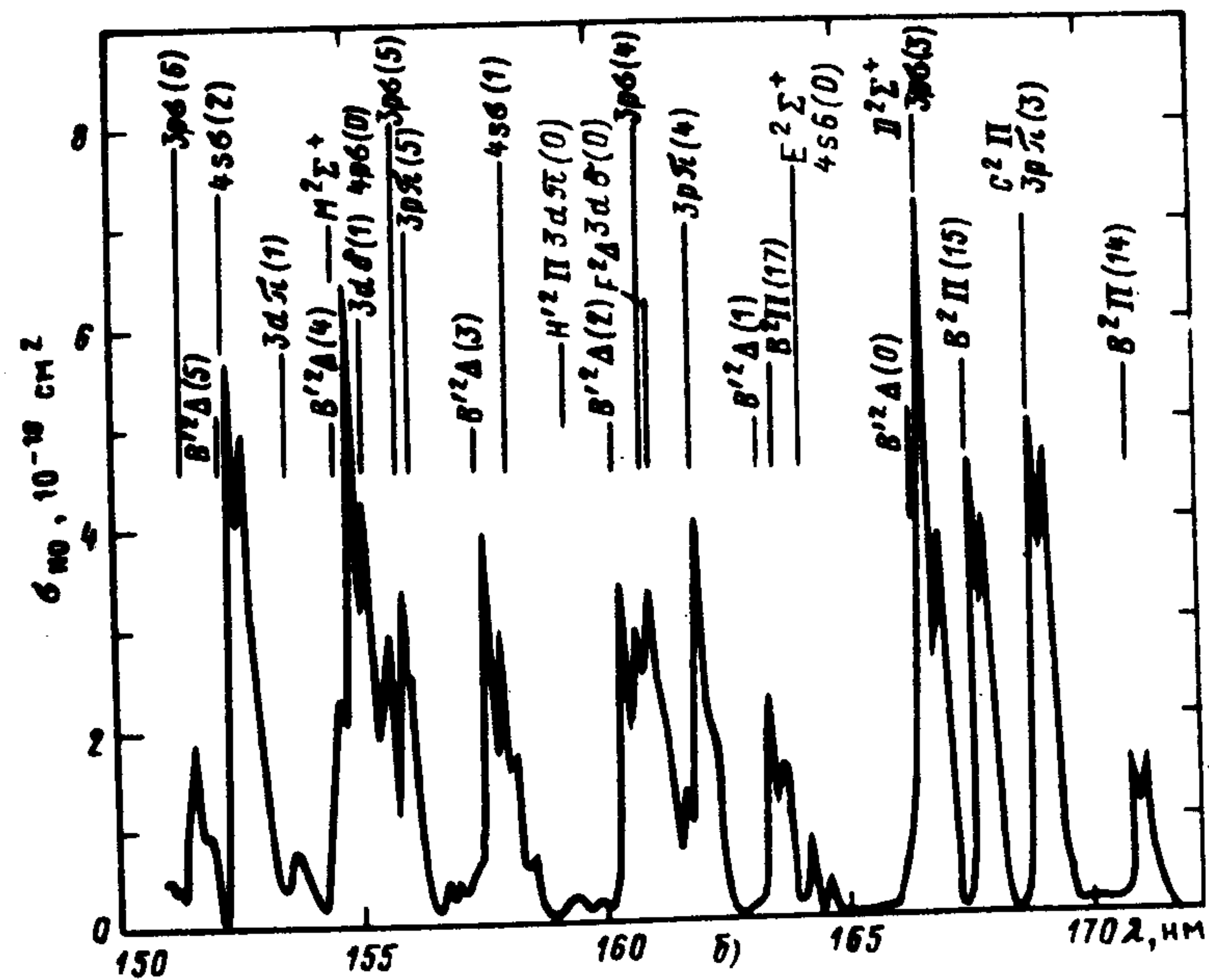
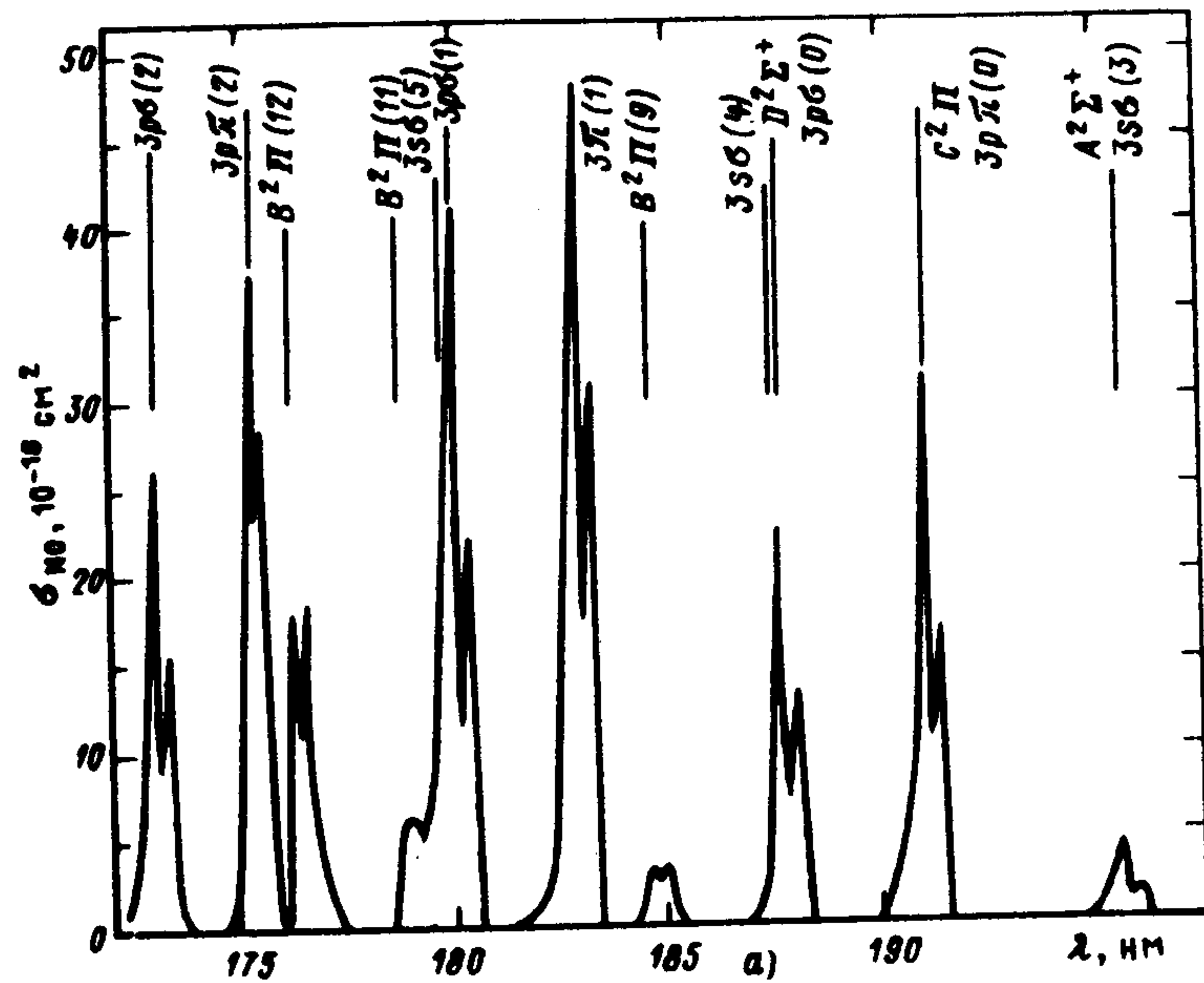


Рис. 3.49

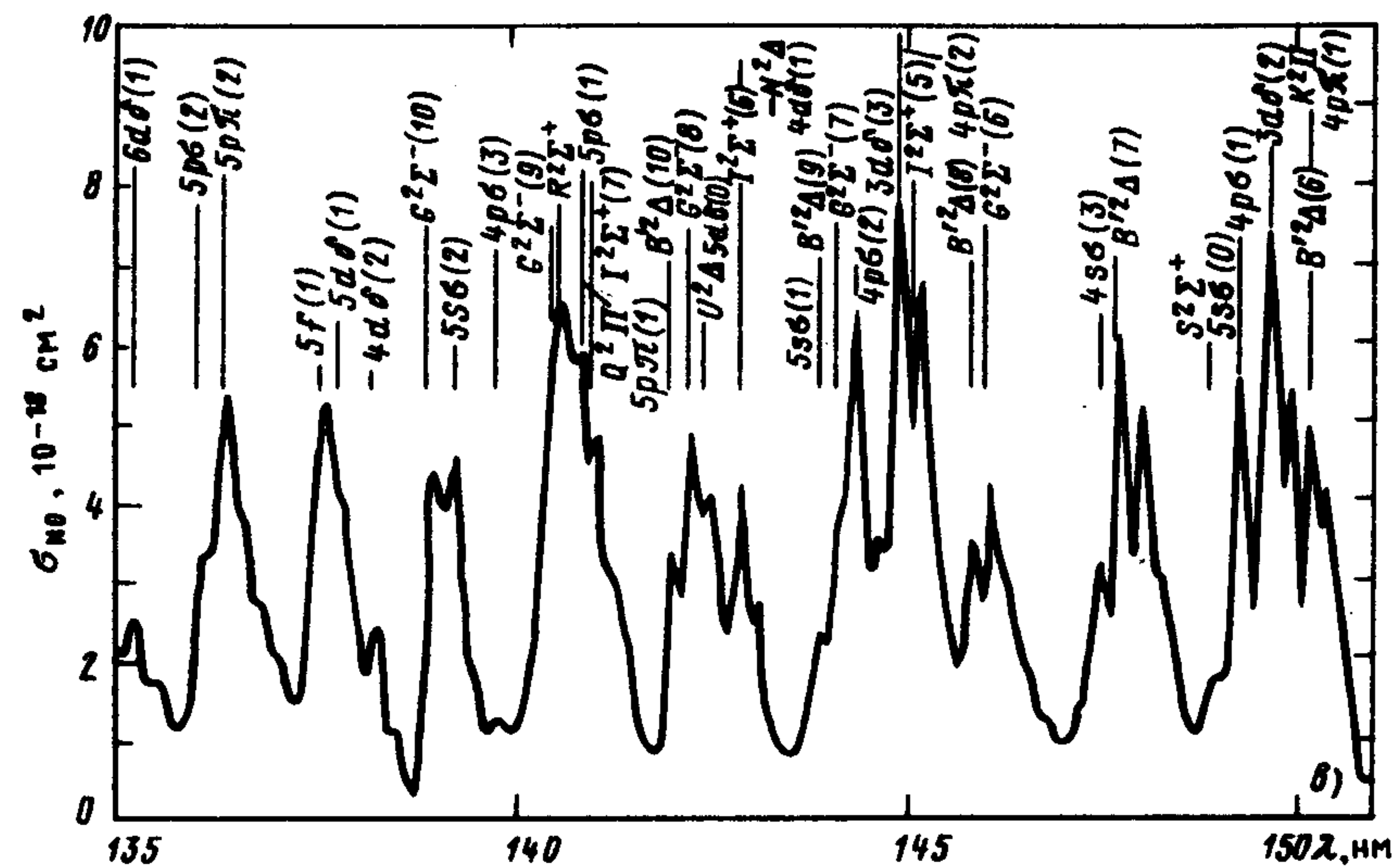


Рис. 3.49. Спектр поглощения NO :  
спектральное разрешение  $\Delta\lambda=0,03$  нм;  $T=293$  К [210]

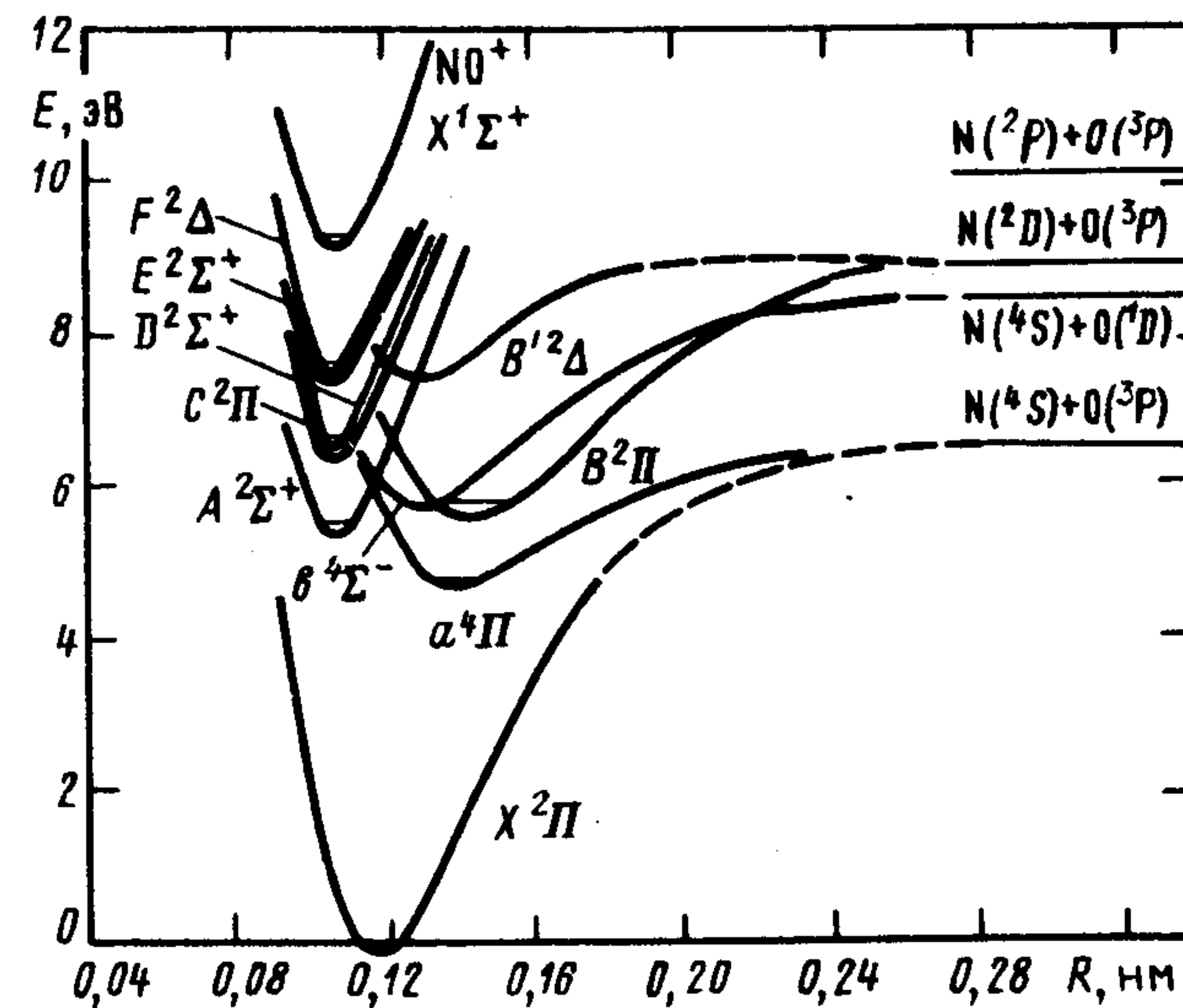


Рис. 3.50. Кривые потенциальной энергии NO [192]



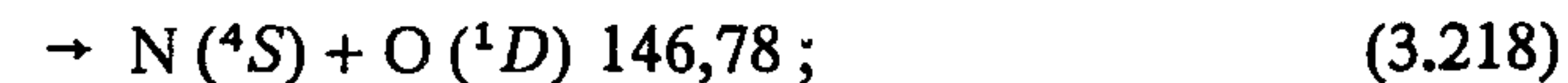
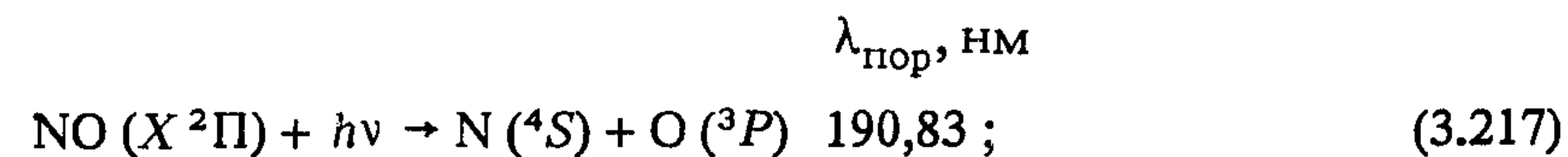
Таблица 3.14. Свойства некоторых состояний NO (см. приложения к табл. 3.1, 3.3, 3.4) (по данным [15, 79, 125, 235])

Состояние	$X^2\Pi_{1/2,3/2}$	$a^4\Pi_Q$	$A^2\Sigma^+, 3\Sigma^-$	$B^2\Pi_{1/2,3/2}$	$b^4\Sigma^-$	$C^2\Pi_{1/2,3/2}$	$D^2\Sigma^+, 3\Sigma^-$	$E^2\Sigma^-, 4\Sigma^-$
$T_e, \text{эВ}$	0 (1,48·10 <sup>-2</sup> ) <sup>a</sup>	4,681 [236]	5,451	5,692 (5,696) <sup>a</sup>	5,646 [236]	6,463	6,582	7,517
$\omega_e, \text{см}$	1904,204 (1940,40)	1016 [236]	2374,31	1037,2 (1039,8)	1262 [236]	2395	2323,90	2375,3
$\omega_e x_e, \text{см}$	14,075 (14,100)	10 [236]	16,106	7,70 (8,32)	14,8 [236]	15	22,885	16,4
$B_e, \text{см}$	1,6719 (1,7202)	1,11	1,0065	1,092 (1,152)	1,36 [236]	2,000	2,0026	1,9863
$R_e, \text{нм}$	0,1151 (0,1151)	0,1422 [236]	0,1063	0,147 (0,147)	0,1289 [236]	0,106	0,106	-
$D_0, \text{эВ}$	6,497 (6,482)	1,753	-	3,124 (3,128)	-	0,773	-	-
$\tau_{ж}, \text{с}$	-	-	~2·10 <sup>-7</sup> $v=0+3$	-	~6·10 <sup>-6</sup> $v=1,2$	См. рис. 3.49, 3,52	См. рис. 3.49, 3,52	-
$\tau_{рад}, \text{с}$	-	-	~2·10 <sup>-7</sup> $v=0+3$	3·10 <sup>-6</sup> $v=0$ [125]	~6·10 <sup>-6</sup> $v=1,2$	(2-3)·10 <sup>-8</sup> , $C, 0 \rightarrow X$	(1,4-2,6)·10 <sup>-8</sup> , $v=3+0$ [125]	-
Наблюда- емые пе- реходы		$b \rightarrow a$ , полосы Огавы,	$A \leftrightarrow X$ , $\gamma$ -полосы, $C \rightarrow A$ , $\gamma = 800+1000 \text{ нм}$ $\lambda_{\text{max}} = 1,224 \text{ нм}$ , $D \rightarrow A$ и т. д.	$B \leftrightarrow X$	$b \rightarrow a$	$C \leftrightarrow X$ , $C \leftrightarrow A$ , См. рис. 3.51 и § 3.12	$D \leftrightarrow X$ , $\varepsilon$ -полосы, $D \rightarrow A$ , $\lambda_{\text{max}} \approx 1100 \text{ нм}$	$E \leftrightarrow X$ , $E \rightarrow D$ , $\lambda \approx 1320 \text{ нм}$ , $E \rightarrow A$ , $\lambda \approx 600 \text{ нм}$

Примечание: а - в скобках приведены данные для  $^2\Pi_{3/2}$ .

### 3.12.1. Первичные процессы фотолиза NO [210]

При энергии, меньшей  $I_p$  (9,26 эВ,  $\lambda = 138,82 \text{ нм}$ ), энергетически возможны следующие каналы фотораспада NO:



Отнесение колебательных полос в спектре поглощения NO достаточно хорошо известно (см. [210] и сс.). Переходы из  $X, 0$  осуществляются на нижние колебательные уровни дублетных ридберговских и верхние уровни валентного  $B^2\Pi$ -состояния (см. [48, с. 208; 79] и сс.). При  $\lambda > 191 \text{ нм}$   $\Phi_{\text{л}}^{\text{NO}}(\lambda) = 1$ ; спектр люминесценции при возбуждении тех или иных колебательных уровней состояний  $A^2\Sigma^+$ ,  $v$ ;  $B^2\Pi$ ,  $v < 7$ ;  $C^2\Pi$ ,  $0$  можно получить, пользуясь спектром хемилюминесценции (рис. 3.51); спектр перехода  $B^2\Pi$ ,  $v > 7 \rightarrow X$ ,  $v'$  можно рассчитать по данным [15, 79] и сс.

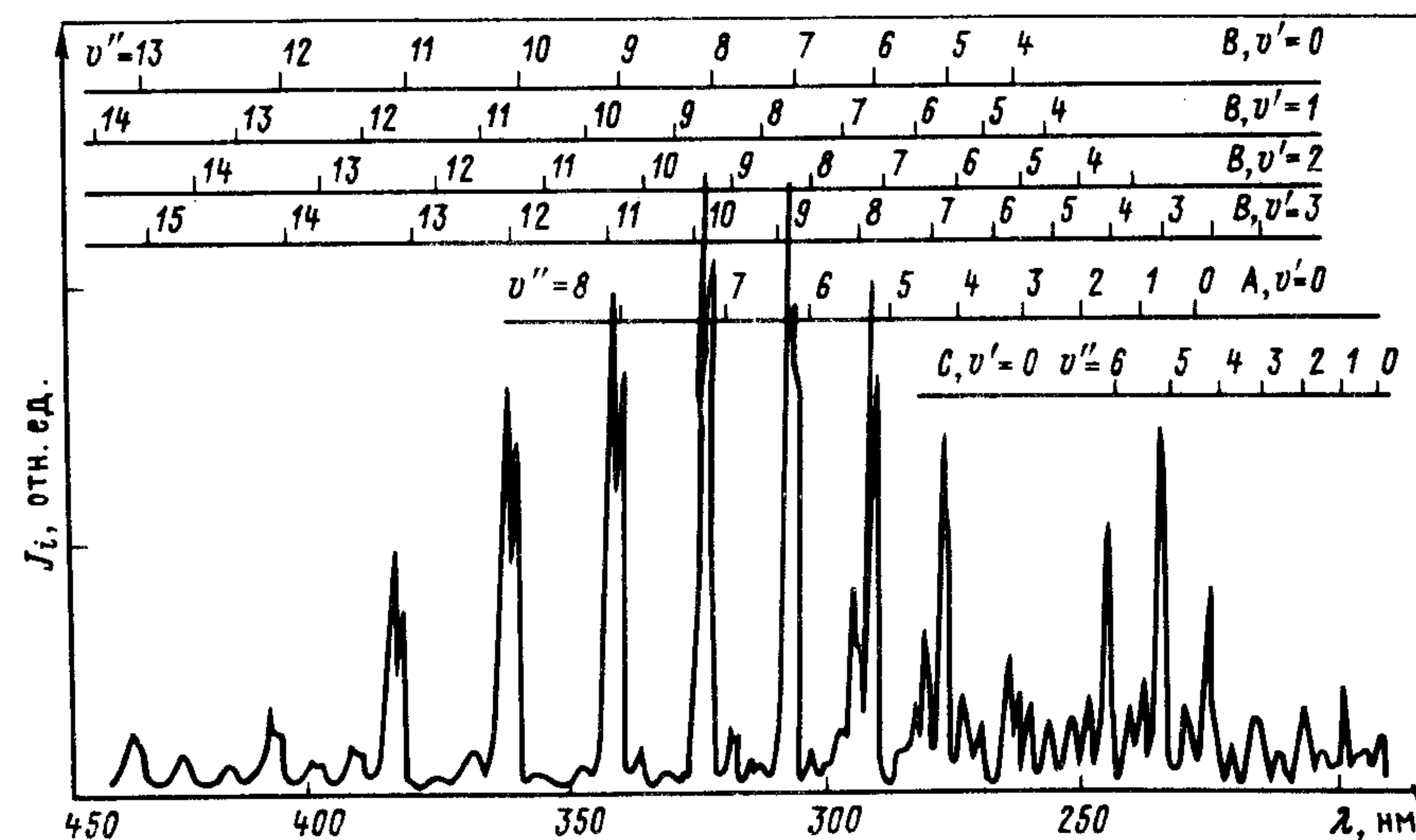


Рис. 3.51. Спектр хемилюминесценции при рекомбинации атомов O ( $^3P$ ) и N ( $^4S$ ): спектральное разрешение  $\Delta\lambda = 1 \text{ нм}$ ;  $T = 293 \text{ К}$ ;  $p_{\text{N}_2} = 260 \text{ Па}$ ;  $p_{\text{O}_2} = 40 \text{ Па}$ ;  $p_{\text{He}} = 5,2 \text{ гПа}$  [17]



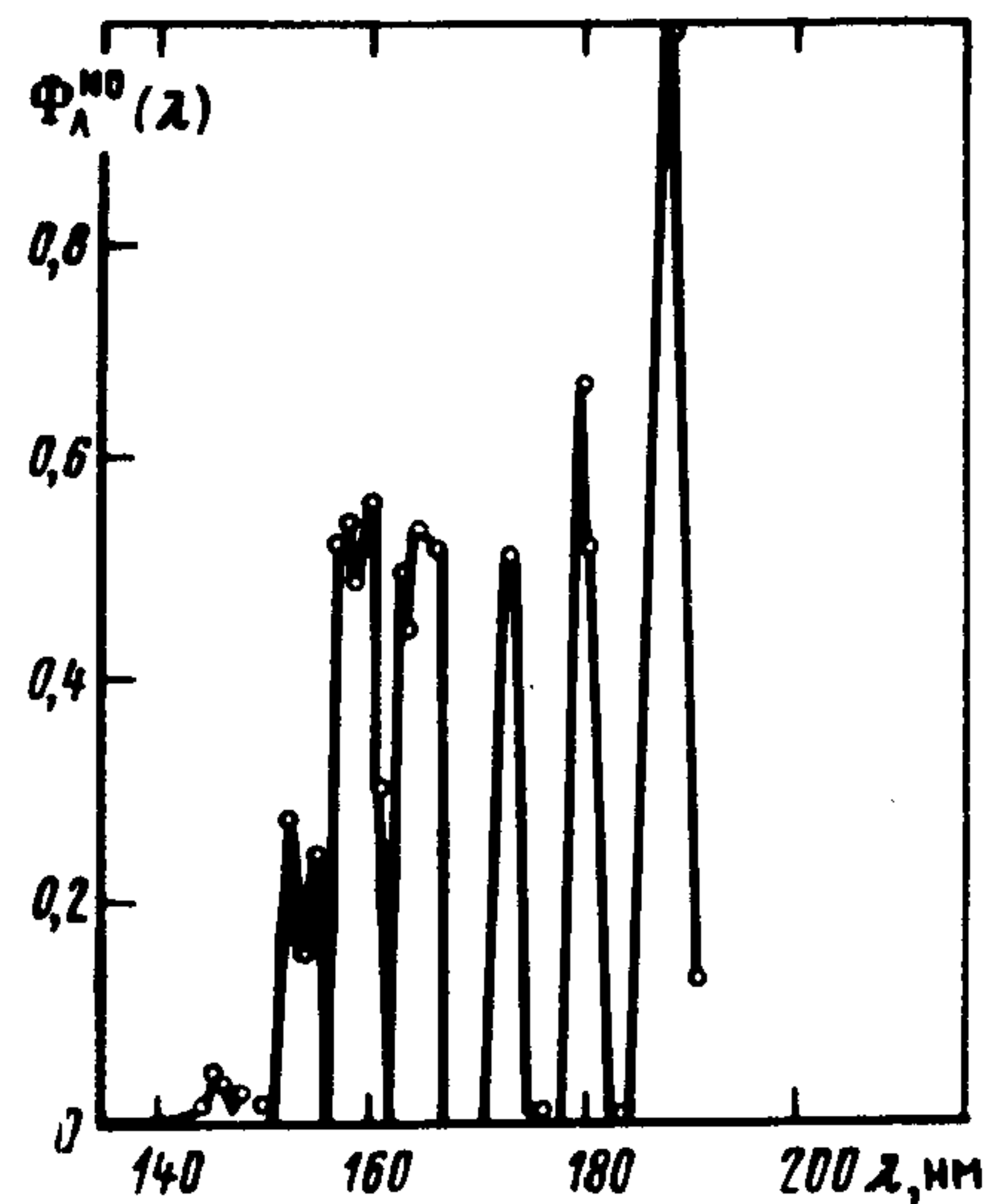


Рис. 3.52. Спектральная зависимость абсолютного квантового выхода фотолюминесценции NO: спектральное разрешение  $\Delta\lambda = 0,1$  нм;  $T = 293$  К;  $p_{\text{NO}} < 4$  Па (см. п. 3.12.1) [210]

Сведения о процессах фотораспада можно пока получить только на основании данных о  $\Phi_{\lambda}^{\text{NO}}(\lambda)$  (см. рис. 3.52, [210] и сс.),  $\phi_{\text{NO}}(\lambda) = 1 - \Phi_{\lambda}^{\text{NO}}(\lambda)$  при  $h\nu < I_p$ . Однако из-за существенных экспериментальных трудностей, возникающих при измерении  $\Phi_{\lambda}^{\text{NO}}(\lambda)$  (узость линий поглощения и большие сечения в их центре, протяженность спектра люминесценции и т. д.), и недостатков применяемой методики (см. § 3.10) эти данные пока могут считаться только ориентировочными.

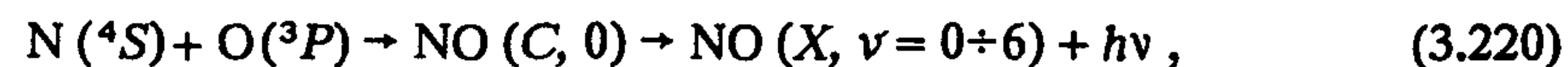
При фотолизе NO в ВУФ-области спектра люминесценция имеет место главным образом в УФ – ВУФ-области:  $J_{\text{люм}}^{\text{УФ+ВУФ}} / J_{\text{л}}^{\text{вид}} = 50 \div 60$  при возбуждении состояний, отличных от  $E^2 \Sigma^+$ , для последнего это отношение близко к 12 [210]. Спектр люминесценции при возбуждении в ВУФ-области можно получить, используя отнесения полос в спектре поглощения (см. [79, 210] и сс.), ФФК и зависимость дипольного момента перехода от  $r$ -центроида или межъядерного расстояния; эти данные имеются (см. [15, 79] и сс.).

По каким каналам распадаются возбужденные состояния NO, лежащие выше 8,45 эВ ( $\lambda < 146,78$  нм), – неизвестно. Пока эту информацию можно получить только на уровне предположений, используя правила отбора. Последние здесь не очень-то могут помочь, поскольку скорость преддиссоциации, видимо, не слишком велика по сравнению со скоростью радиационных переходов;

возможно, увеличение  $\phi_{\text{NO}}(\lambda)$  при  $\lambda < 147$  нм (см. рис. 3.52) связано с появлением дополнительного канала преддиссоциации.

### 3.12.2. Рекомбинация с излучением фрагментов NO.

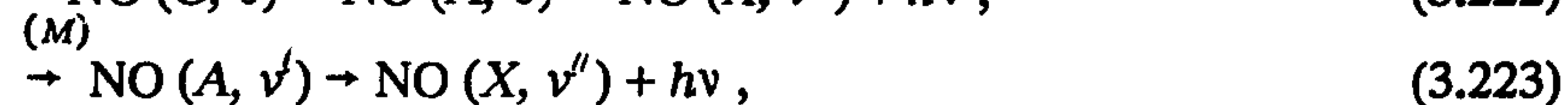
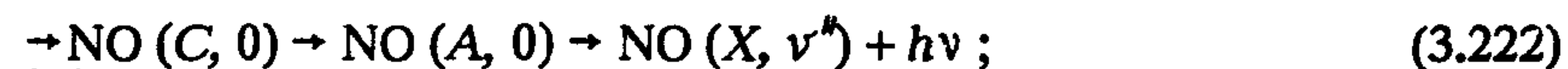
Обнаружены и в той или иной степени исследованы процессы рекомбинации с излучением N ( $^4S$ ) и O ( $^3P$ ) через NO (C, A, B, b):



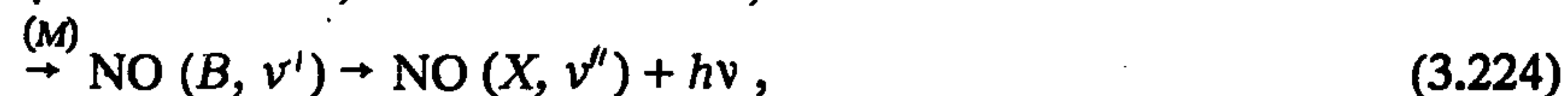
$\delta$ -полосы NO,  $\lambda = 191,5 \div 250$  нм;



$\lambda = 1224$  нм;



$\gamma$ -полосы NO,  $\lambda = 200 \div 320$  нм;



$\beta$ -полосы NO,  $\lambda = 200 \div 430$  нм;



полосы Огавы,  $\lambda = 800 \div 1000$  нм.

$\delta$ -Полосы, полоса  $\lambda = 1224$  нм [17, 73, 208, 438]. Заселение состояния NO (C, 0) может происходить только посредством неадиабатических процессов через связывающие состояния X и a, сходящиеся к N ( $^4S$ ) + O ( $^3P$ ) (см. рис. 3.50), остальные состояния, сходящиеся к этим пределам, являются отталкивательными [192]. Переходы C, 0  $\rightleftharpoons$  X, v разрешены. Однако перекрытие колебательных волновых функций этих уровней должно быть малым; кроме того, эти переходы – кинетическая преддиссоциация и ее обращение, и скорости таких процессов для нулевого колебательного уровня C, 0 не будут велики (см. п. 1.2.8). Анализ закономерностей преддиссоциации дублетных состояний показывает, что их распад осуществляется через квартетное состояние a  $^4\Pi$ . Механизм реакций (3.220), (3.221) при  $T = 300$  К описывается реакциями:







Реакции (3.220), (3.221) – процессы обращенной преддиссоциации. Они не при каких условиях не могут переходить в трехчастичную рекомбинацию с излучением, поскольку энергия предела диссоциации NO на  $\text{N}(^4S) + \text{O}(^3P)$  соответствует  $C, 0$ , и колебательная релаксация невозможна. При увеличении давления может наблюдаться только тушение хемилюминесценции из-за дезактивации  $C, 0$ :

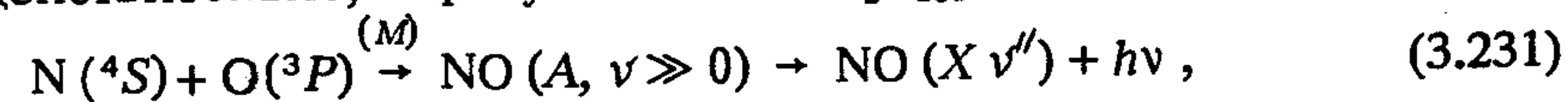


$k_{230} = (3 \div 10) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$  ( $M = \text{N}_2, \text{CO}, \text{N}_2\text{O}, \text{CO}_2$ ),  $k_{230} \ll 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$  ( $M = \text{He}, \text{Ar}$ ) (см. [73] и сс.) и колебательной релаксации по уровням  $a, \nu$ . Последняя делает реакцию (3.235) энергетически невозможной. Индуцированный столкновениями с  $M$  переход  $\text{NO}(a, \nu \rightleftharpoons C, 0)$  не изменяет кинетику реакций (3.220), (3.221), см. п. 2.2.2.

При больших давлениях инертных газов, кроме Xe ( $p > 50 \text{ ГПа}$ ), можно ожидать изменение кинетики обсуждаемых реакций; недавно был обнаружен эффект разгорания люминесценции при этих условиях; механизм его пока неизвестен [73].

Значение  $k_{220}$  измерено с плохой точностью;  $k_{221}$  не измеряли, ее значение получено из соотношения  $k_{228} / k_{229} = 1,5$  (см. табл. П.2, приложения, [73] и сс.). Энергия активации обсуждаемых реакций, как и следует ожидать, отрицательна; для уровней  $C, \nu > 1$  она должна быть положительной. Насколько нам известно, оптические переходы с  $\text{NO}(C, \nu \geq 1)$  не наблюдались.

$\gamma$ -Полосы NO [73, 127, 208]. Реакции (3.222), (3.223) исследованы гораздо менее полно. Один из каналов возникновения  $\gamma$ -полос при рекомбинации  $\text{N}(^4S)$  и  $\text{O}(^3P)$  очевиден – это реакция (3.222). Кинетика ее в отсутствие тушения состояния  $A, 0$  должна быть идентична кинетике реакций (3.220), (3.229), а  $k_{222} = k_{221}$ . Действительно, в присутствии  $M = \text{N}_2$   $k_{231} = a + b[\text{N}_2]$



где  $a = 1,18 \cdot 10^{-17} (T/300)^{-0,35} \text{ фотон} \cdot \text{см}^3 / (\text{част}^2 \cdot \text{с})$ ;  $b = 2,12 \cdot 10^{-34} (T/300)^{-1,24} \text{ фотон} \cdot \text{см}^3 / (\text{част}^2 \cdot \text{с})$  [208], однако значение  $a$  в 3 раза превышает значение  $k_{221}$ , каким оно могло бы быть по данным этой же работы. Механизм реакции (2.223) пока неизвестен.

Она может быть вызвана прямыми переходами  $a \xrightarrow{M} A, X \xrightarrow{M} A$ , но вряд ли дезактивацией  $C, 0$ .

Данные о заселенностях  $A, \nu$  в реакции (3.231) противоречивы: в [17] обнаружены переходы только с  $A, 0$ , а в [208] – из  $A, 0$ ;  $A, 1$ .

$\beta$ -Полосы NO, полосы Огавы [73, 126, 127, 208]. Реакции (3.224), (3.225) – трехчастичная рекомбинация с излучением, и им должны быть присущи многие закономерности подобных процессов, например рекомбинации с излучением атомов  $\text{N}(^4S)$  (см. пп. 2.2.3, 3.3.2). Исследованы эти процессы, несмотря на все попытки (см. [73] и сс.), пока недостаточно полно, а значения и диапазоны применимости  $k_{224}, k_{225}$ , приведенные в приложении (см. табл. П.2), – сугубо ориентировочные. С обзором данных по этим реакциям и библиографией можно познакомиться в [73].

## Глава 4. ФОТОПРОЦЕССЫ В ТРЕХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛАХ<sup>1</sup>

### 4.1. ПАРЫ ВОДЫ $\text{H}_2\text{O}$

Спектроскопия и фотохимия паров воды исследуются очень тщательно в течение нескольких десятков лет (см., например, обзоры и библиографию в [26, 48, 174]). Благодаря такому вниманию и относительной простоте неэмпирических расчетов возбужденных состояний  $\text{H}_2\text{O}$  о свойствах этих состояний известно довольно много, несмотря даже на далеко не полную фотохимическую информацию.

Расчетные и спектроскопические работы на редкость единодушны в отнесении полос в спектре поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  (см., например, обзоры в [87, 174, 412]). Спектр поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  измеряли многократно; один из наиболее точных приведен на рис. 4.1. В спектральной области  $\lambda > 125 \text{ нм}$  он отлично согласуется с полученными ранее, при  $\lambda = 100 \div 125 \text{ нм}$  имеются различия в максимумах и минимумах; не исключено, однако, что в более ранних работах сказывалось влияние спектра второго порядка (см. обзор в [291]).

Электронная конфигурация основного состояния  $\text{H}_2\text{O}$  –  $(1a_1)^2 (2a_1)^2 (1b_2)^2 (3a_1)^2 (1b_1)^2 \tilde{X}^1A_1$  (рис. 4.2). Орбиталь  $1b_2$ , имеющая характер  $2p_{\text{ХО}}$ , – несвязывающая; орбитали  $2a_1, 1b_2, 3a_1$  –

<sup>1</sup> Порядок рассмотрения фотопроцессов в трехатомных молекулах изложен в начале гл. 3.











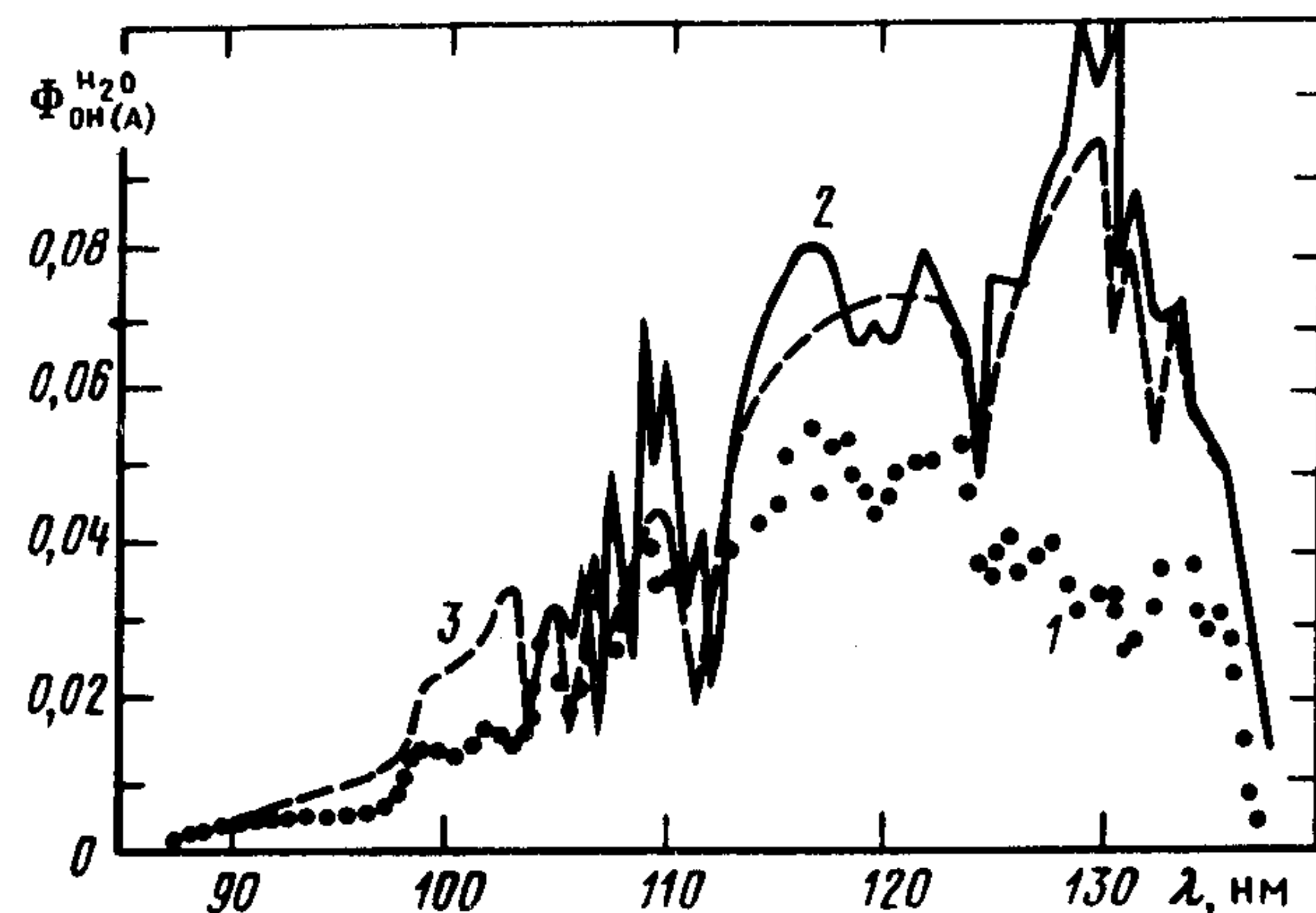


Рис. 4.5. Спектральная зависимость абсолютного квантового выхода образования  $\text{OH}(A^2\Sigma^+)$  при фотолизе  $\text{H}_2\text{O}$ :

спектральное разрешение  $\Delta\lambda = 0,5$  нм (1) [22],  $0,2$  нм (2) [284] и (3) [291];  $\{T = 293 \text{ K}\}$ . Калибровка осуществлена по люминесценции  $\text{N}_2^+(B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+)$ , см. [22, 284] и сс. (см. § 4.1)

симметрии  $C_s$  с  $\text{OH}(A) + \text{H}$ , однако по координате распада  $\text{H}_2\text{O}(\tilde{B}) \rightarrow \text{OH}(A) + \text{H}$ , по-видимому, имеется небольшой, высотой несколько десятых электрон-вольта, потенциальный барьер (см. рис. 4.4; [165] и сс.). ППЭ состояний  $\tilde{B}$  и  $\tilde{X}$  "пересекаются"; в группе симметрии  $C_s$  пересечение запрещено. Однако оно разрешено в группе симметрии  $D_{\infty h}$ , кроме того, состояния  $\tilde{B}$  и  $\tilde{A}$  являются теллеровскими компонентами одного состояния  $^1\Pi_u$  (см. рис. 4.3). Наконец, может иметь место коническое пересечение состояний одинаковых типов симметрии  $\tilde{B}^1A'$  и  $\tilde{X}^1A'$  (группа симметрии  $C_s$ , см. рис. 4.3, п. 1.2.8 и [26, с. 458]). Основным канал распада состояния  $\tilde{B}$  поэтому – диссоциация на  $\text{OH}(X) + \text{H}$ , а  $\varphi_4(\lambda) < 0,11$  (рис. 4.5). Изменение геометрии  $\text{H}_2\text{O}$  в процессе – переход в состояние  $\tilde{B}$  плюс диссоциация на  $\text{OH}(X) + \text{H}$  или  $\text{OH}(A) + \text{H}$  приводит к сильному вращательному возбуждению радикала; колебательное возбуждение  $\text{OH}$  невелико (см., например, [22, 165, 268] и сс.).

По координате распада  $\text{H}_2\text{O}(\tilde{B}) \rightarrow \text{H}_2(X) + \text{O}(^1D)$  имеется большой, высотой примерно 5 эВ, барьер (см. рис. 4.4), и ни в  $B$ -полосе, ни при более коротких длинах волн, вплоть до  $I_p$ , фотораспад  $\text{H}_2\text{O}$  по каналу (4.5) не обнаружен. Поэтому обнаруженный в  $B$ -,  $C$ - и  $D$ -полосах поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  процесс (4.2) (см. табл. П.1 приложения) обусловлен, по-видимому, "хвостом"  $A$ -полосы

под этими полосами. В ридберговской части  $B$ -полосы энергетически возможен фотораспад  $\text{H}_2\text{O}$  на  $\text{H}_2(X) + \text{O}(^1S)$ . С этими фрагментами  $\text{H}_2\text{O}$  коррелирует  $\tilde{D}$ -состояние, на ППЭ которого по координате распада на  $\text{H}_2(X) + \text{O}(^1S)$  имеется большой барьер (см. рис. 4.4). Поэтому ни в  $B$ -полосе, ни короче, вплоть до  $I_p$ , фотораспад  $\text{H}_2\text{O}$  по каналу (4.5) не обнаружен.

$C$ -,  $D$ -полосы и т. д.,  $\lambda = 125,6 \div 97,9$  нм,  $E = 9,87 \div 12,6$  эВ [22, 165, 284, 291, 381, 392]. В этой области спектра расположены полосы, соответствующие, главным образом, переходам в ридберговские состояния, образующиеся переводом одного из несвязывающих  $1b_1$ -электронов на  $npa_1$ ,  $n = 3$  (состояние  $\tilde{C}$ ),  $4, 5 \dots$ ;  $prb_1$ ,  $n = 3$  (состояние  $\tilde{D}$ ),  $4, 5 \dots$ ;  $nda_1$ ,  $ndb_1$ ,  $n = 3, 4, 5 \dots$  орбитали (см. рис. 4.1). Равновесные углы в этих и  $\tilde{X}$ -состояниях мало различаются. Эксперимент и теория показывают, что основными каналами распада  $\tilde{C}$ -,  $\tilde{D}$ -состояний является гетерогенная преддиссоциация (см. п. 1.2.8) через состояние  $\tilde{B}$ , которое, в свою очередь, распадается на  $\text{H} + \text{OH}(X)$  и  $\text{H} + \text{OH}(A)$ . Состояние  $\tilde{C}$ , по крайней мере, распадается также через  $\tilde{A}$ -состояние (коническое пересечение). Значения  $\varphi_4(\lambda)$  в  $B$ -,  $C$ - и  $D$ -полосах различаются очень мало (см. рис. 4.5). Скорость преддиссоциации этих состояний велика; для  $\tilde{C}^1B_1$  она не менее  $1,5 \cdot 10^{11} \text{ c}^{-1}$ . Поэтому квантовый выход фотолуминесценции  $\text{H}_2\text{O}$  в этой области спектра ничтожно мал, в  $C$ -полосе он порядка  $\Phi_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}_2\text{O}}(\lambda) = 10^{-4}$  (переход  $\text{H}_2\text{O}(\tilde{C} \rightarrow \tilde{A})$ ,  $\lambda = 350 \div 500$  нм) [165].

О достоверности и диапазоне применимости количественных данных (см. табл. П.1 приложения)  $\varphi_2(\lambda)$ . В [70] определен наблюдаемый квантовый выход (см. § 1.1) процесса (4.2)  $^n\varphi_2(155 \div 186 \text{ нм})$ . Однако, поскольку  $^n\varphi_2 = 1$ , можно считать, что и  $\varphi_2(\lambda) = 1$ .

$\varphi_3(\lambda)$ . В [392] также измерен наблюдаемый квантовый выход. При  $\lambda = 177 \div 145$  нм  $^n\varphi_3 < 3 \cdot 10^{-3}$ , следовательно,  $\varphi_3(\lambda)$  также ничтожно мал. Значение  $^n\varphi_3(145 \div 105 \text{ нм}) < 0,11$  можно использовать только как сугубо ориентировочное (см. § 1.1).

$\varphi_4(\lambda)$ . Зависимость  $\varphi_4(\lambda)$  измеряли три группы авторов (см. [22, 291] и сс.). Различия в значениях  $\varphi_4(\lambda)$ , полученные этими группами, существенны, вплоть до  $\times 3$  (см. рис. 4.5). Они не могут быть объяснены разными исходными предпосылками о зависимости от длины волны излучения квантового выхода люминесценции салицилата натрия  $\Phi_{\text{Na}}^{\text{сали}}(\lambda)$ , используемого в этих работах в качестве приемника возбуждающего излучения



( $\Phi_{\text{л}}^{\text{сал. Na}}(\lambda) = \text{const}$  [22],  $\Phi_{\text{л}}^{\text{сал. Na}}(\lambda)$  изменяется приблизительно на 30% в области  $\lambda = 160 \div 100$  нм [291]). Поэтому представленные на рис. 4.5 данные не могут иметь квалификацию РД (рекомендуемые данные). Время жизни возбужденных состояний  $\text{H}_2\text{O}$  мало,  $\tau_{\text{ж}}^{\tilde{\text{C}}} \leq 6 \cdot 10^{-12}$  с,  $\tau_{\text{ж}}^{\tilde{\text{A}}, \tilde{\text{B}}} \ll \tau_{\text{ж}}^{\tilde{\text{C}}}$ , поэтому значения  $\varphi_i(\lambda)$  можно использовать при  $p_{\text{M}} \leq 3 \cdot 10^5$  гПа, или больше. При повышении температуры выше 300 К вид  $\varphi_3(\lambda)$ ,  $\varphi_4(\lambda)$  должен изменяться. Значения  $\varphi_2(\lambda)$  чувствительны к изменению температуры в меньшей степени.

**Рекомбинация с излучением фрагментов  $\text{H}_2\text{O}$ .** Как видно из данных, представленных на рис. 4.4, все возбужденные состояния, коррелирующие с фрагментами  $\text{H}_2\text{O}$ , фотораспад на которые возможен при  $h\nu < I_p$ , являются отталкивательными или имеют потенциальные барьеры по координате реакции рекомбинации фрагментов. Поэтому при температурах порядка сотен кельвинов рекомбинация  $\text{H} + \text{OH}(\text{X})$  – чисто темновая, рекомбинация других фрагментов невозможна по энергетическим соображениям.

## 4.2. СЕРОВОДОРОД $\text{H}_2\text{S}$ ; СЕЛЕНОВОДОРОД $\text{H}_2\text{Se}$ ; ТЕЛЛУРОВОДОРОД $\text{H}_2\text{Te}$

### 4.2.1 Общий обзор

Свойства этих молекул несколько похожи на свойства  $\text{H}_2\text{O}$ . Так же как и в  $\text{H}_2\text{O}$ , спектр поглощения до  $h\nu < I_p$  этих молекул обусловлен, главным образом, переходами одного из несвязывающих  $(n_1 b_1)^2$ ,  $n_1 = 2$  (S), 4 (Se) ... или связывающих  $(n_2 a_1)^2$ ,  $n_2 = 5$  (S), 9 (Se) ... электронов на орбитали  $(n_2 + 1) a_1 / n s a_1$  (А-полосы), а далее – на  $n s a_1^-$ ,  $n p b_1^-$ ,  $n p a_1^-$ ,  $n d b_2^-$ ,  $n d a_2^-$ ,  $n d b_1^-$ ,  $n d a_1^-$ -орбитали. В  $\text{H}_2\text{S}$  возбуждению  $n_2 a_1$ -электронов соответствуют полосы с  $\lambda \leq 140$  нм; в  $\text{H}_2\text{Te}$  – А-полосы [305–307, 353].

Фотопроцессы в этих газах исследованы недостаточно полно. Никакими сведениями о процессах фотолюминесценции  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{H}_2\text{Te}$ , процессах фотораспада  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$  в области энергий, больших, чем соответствующие А-полосы, и во всей области поглощения  $\text{H}_2\text{Te}$  мы не располагаем. Отсутствуют сведения о рекомбинации с излучением фрагментов этих молекул и о ППЭ возбужденных состояний. Поэтому предсказать механизм и кинетику рекомбинации с излучением фрагментов этих молекул не представляется возможным.

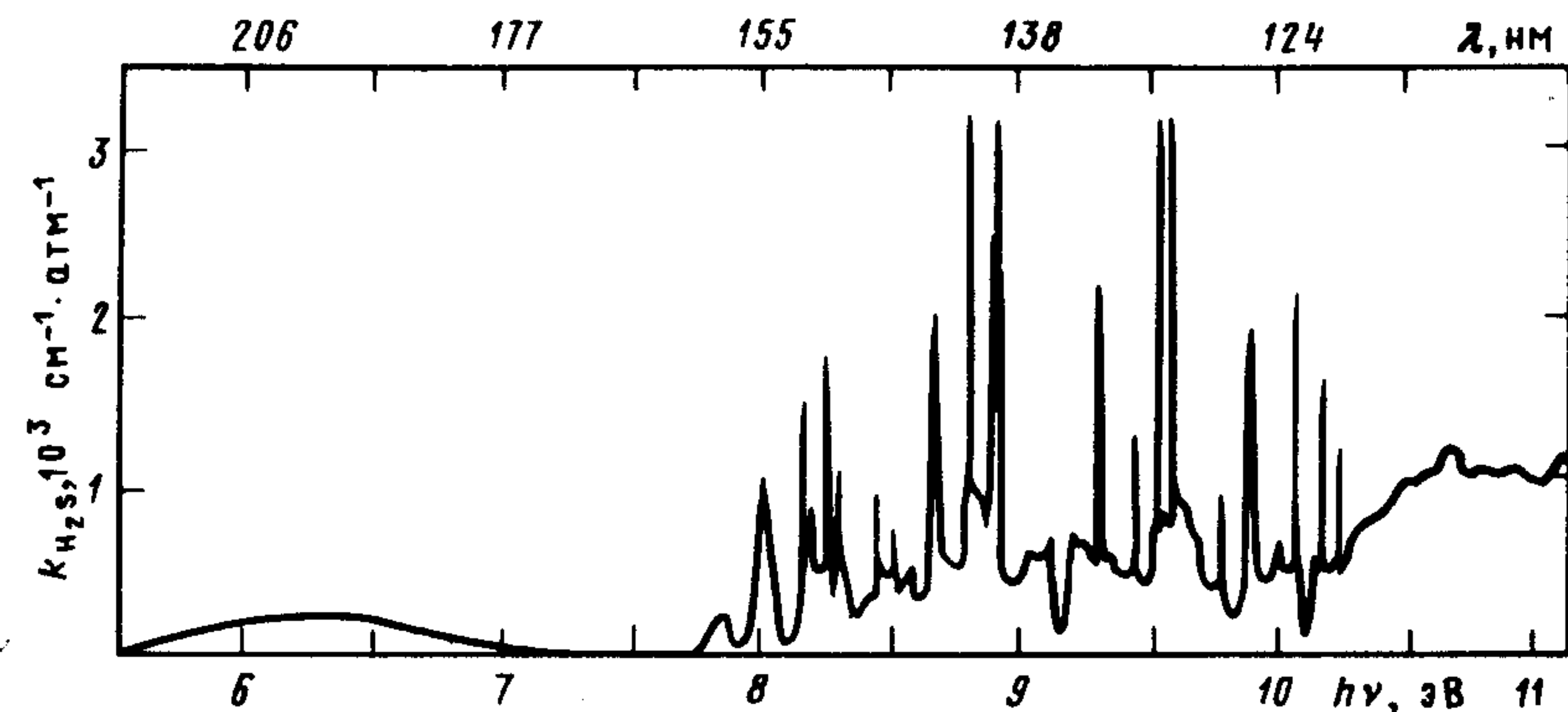


Рис. 4.6. Спектр поглощения  $\text{H}_2\text{S}$ :  
спектральное разрешение  $\Delta\lambda = ?$ ;  $\{T = 293\}$  (см. [353] и сс.)

Спектры поглощения  $\text{H}_2\text{S}$  измерялись многократно, в УФ-области спектра данные о  $\sigma_{\text{H}_2\text{S}}(\lambda)$ , полученные в последние десятилетия, совпадают неплохо, в ВУФ-области спектра вид  $\sigma_{\text{H}_2\text{S}}(\lambda)$  зависит от спектрального разрешения, поэтому данные различных работ сравнивать сложно.

На рис. 4.6 представлен один из таких спектров (см. [353] и сс.). Мы располагаем только одной работой, в которой приведен количественный спектр поглощения  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{H}_2\text{Te}$  (рис. 4.7). Судя по различию  $\sigma_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{max}}(\lambda)$ , представленных на рис. 4.6 и 4.7, сечения поглощения  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{H}_2\text{Te}$  могут быть занижены примерно в 1,5 раза.

Равновесные геометрии  $\text{H}_2\text{X}$ ,  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ , соответствуют  $\angle \text{HSH} = 92,06^\circ$ ,  $R_{\text{HS-H}} = 0,13362$  нм;  $\angle \text{HSeH} = 90^\circ 55'$ ,  $R_{\text{HSe-H}} = 0,146$  нм;  $\angle \text{HTeH} = 90^\circ 15'$ ,  $R_{\text{HTe-H}} = 0,1658$  нм [45]. Электронные конфигурации  $\text{H}_2\text{X}(\tilde{\text{X}})$  аналогичны электронной конфигурации  $\text{H}_2\text{O}(\tilde{\text{X}}^1\text{A}_1)$ .

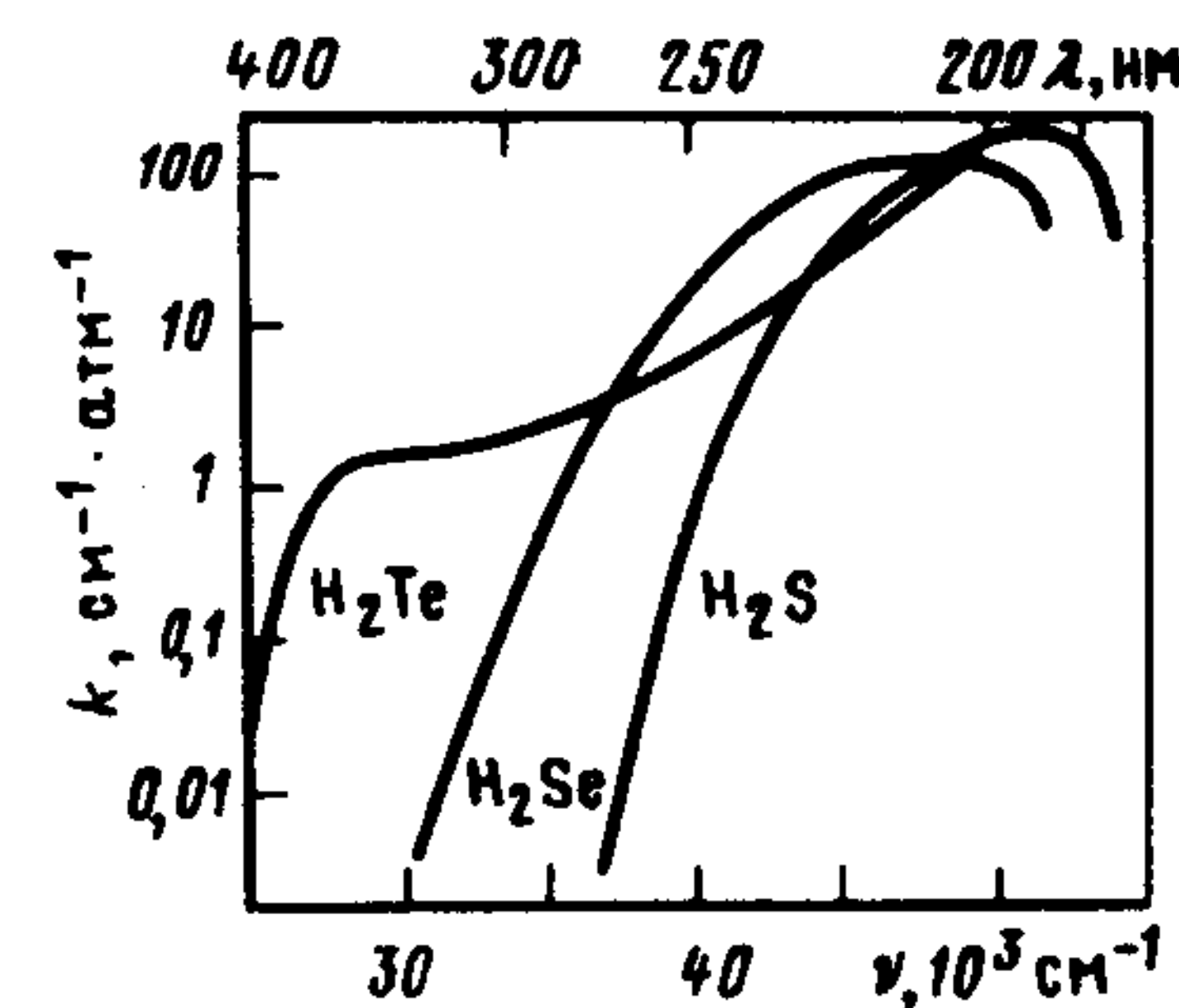


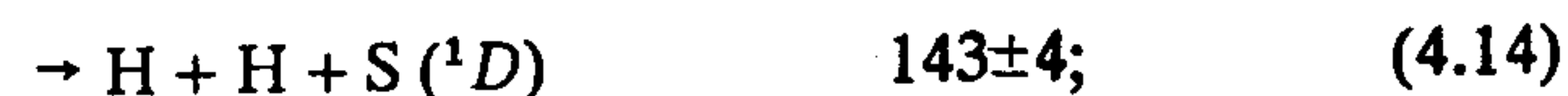
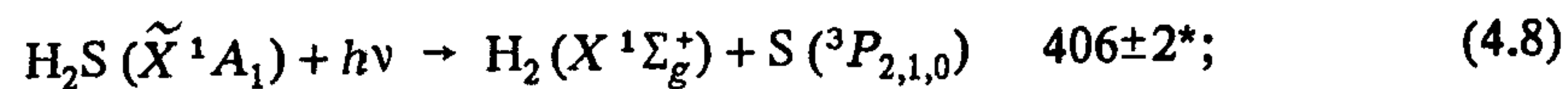
Рис. 4.7. Спектры поглощения  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{H}_2\text{Te}$ :  
спектральное разрешение  $\Delta\lambda = ?$ ;  $\{T = 293 \text{ K}\}$  (см. [36, с. 161] и сс.)



#### 4.2.2. Процессы фотораспада $H_2$ , $H_2Se$ , $H_2Te$

$H_2S$  [182, 416]. Энергетически возможными до  $I_p$  (10,466 эВ,  $\lambda = 118,46$  нм [306]) являются следующие каналы фотораспада  $H_2S$ :

$\lambda_{пор}$ , нм [48, 80]



(\* – запрещен правилом Вигнера).

Установлено, что по крайней мере в большей части А-полосы поглощения  $H_2S$  основной процесс – (4.9). Состояние ...  $(2b_1)^{-1} (6a_1/4sa_1) \tilde{A}^1B_1$ , в отличие от аналогичного состояния  $H_2O$ , – связанное и распадается посредством быстрой преддиссоциации через состояние  $^1A_2$  ( $\tau_{ж} \approx (2-3) \cdot 10^{-14}$  с) [416]. Данные [416] относятся к  $\lambda = 193; 222; 248$  нм; имеются также довольно старые данные для  $\lambda = 237$  нм и  $\lambda = 206 \div 210$  нм (см. табл. П.1 приложения), которые подтверждают этот вывод.

Никакими другими надежными количественными данными о фотохимии  $H_2S$  мы не располагаем. Об образовании  $HS$  (А) при фотолизе  $H_2S$  нам также ничего не известно; по-видимому, скорость распада возбужденных состояний  $H_2S$  по каналу (4.9) значительно больше, чем по каналу (4.13). При импульсном фотолизе  $H_2S$ ,  $\lambda > 200$  нм, были зафиксированы атомы  $S$  (см. [48, с. 243] и сс.).

$H_2Se$ ,  $H_2Te$  [164].  $I_p$  этих молекул равны 9,882 эВ ( $\lambda = 125,46$  нм) и 9,138 эВ ( $\lambda = 135,67$  нм) соответственно [80]. Термохимические и спектроскопические данные об этих молекулах очень бедны и не позволяют с достаточной точностью указать пороги различных процессов фотораспада. Можно отметить только, что порог фотопроцесса



$\lambda = 380$  нм [164], энергия возбуждения  $HSe$  ( $A^2\Sigma^+$ ) – 3,9 эВ [79]. Количественные данные о фотораспаде  $H_2Se$  имеются только для  $\lambda = 253,7; 228,8$  нм,  $\varphi_{16}(\lambda) = 1,0 \pm ?$ . Достоверность этих данных невысока из-за малой достоверности значений квантового выхода фоторазложения используемого актинометра ОКС (см. §4.9).

Никакими сведениями о процессах фотораспада  $H_2Te$  мы не располагаем. Не стоит априорно считать, что во всей области спектра  $\varphi_{H_2Te}(\lambda) = 1$  (см. п. 1.2.9).

#### 4.3. ЦИАНИД ВОДОРОДА HCN

Электронная конфигурация основного электронного состояния HCN ( $\angle HCN = 180^\circ$ ,  $R_{NC-H} = 0,10655$  нм,  $R_{HC-N} = 0,11532$  нм [45]) –  $(1\sigma)^2 (2\sigma)^2 (3\sigma)^2 (4\sigma)^2 (5\sigma)^2 (1\pi)^4 \tilde{X}^1\Sigma^+$ , что соответствует в группе симметрии  $C_\infty$  конфигурации  $(1a')^2 (2a')^2 (3a')^2 (4a')^2 \times (5a')^2 (6a')^2 (1a'')^2 \tilde{X}^1A'$ . Спектр поглощения HCN при  $h\nu < I_p$  (13,607 эВ,  $\lambda = 91,11$  нм [330]) обусловлен переходами  $5a'$ ,  $6a'$  или  $1a''$  электронов на незаполненные валентные  $7a'$ ,  $2a''$ ,  $8a'$  или ридберговские  $ns\sigma$ ,  $np\sigma$ ,  $nd\sigma$ ,  $np\pi$  орбитали (см. [26, 285, 330] и сс.).

Мы располагаем количественными спектрами поглощения только для спектральной области  $\lambda < 155$  нм (рис. 4.8). В области спектра  $\lambda = 155 \div 135$  нм сечение поглощения зависит от спектрального разрешения вплоть до  $\Delta\lambda = 10^{-2}$  нм; при  $\lambda < 125$  нм эта зависимость выражена менее ярко. Спектр поглощения, приведенный на рис. 4.8, а, имеет иллюстративный характер; данные, приведенные на рис. 4.8, б, довольно точны, по крайней мере, вплоть до 105 нм ( $\Delta\sigma/\sigma \leq 20\%$ , см. [285, 339] и сс.).

**Первичные процессы фотолиза HCN [285].** Пороговые длины волн процессов фотораспада HCN, энергетически возможных при энергии фотона, меньшей  $I_p$ , приведены в табл. 4.1. Первичные процессы фотолиза HCN исследованы плохо. Даже энергия фотодиссоциации HCN известна с невысокой точностью; согласно наиболее свежим данным, энергия равна  $D_0^0 = (5,13 \pm 0,11)$  эВ (см. [175] и сс., а также [26, 45, 48] и сс.).

А, В-полосы,  $\lambda = 191,36 \div 155$  нм,  $E = 6,48 \div 8,0$  эВ [26, 175, 234]. Поглощение HCN становится заметным при  $\lambda \approx 192$  нм, переход ...  $1a''7a'(\pi^3\pi^4) \tilde{A}A''(^1\Sigma^-) \leftarrow \tilde{X}^1\Sigma^+$ . Равновесная геометрия HCN ( $\tilde{A}$ ) – изогнутая,  $\angle HCN = 125^\circ$ , поэтому спектр поглощения, относящийся к переходу  $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ , представляет собой прогрессию, соответствующую возбуждению деформационных колебаний. Поскольку переход  $\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^+$  запрещен, а молекула HCN "пом-



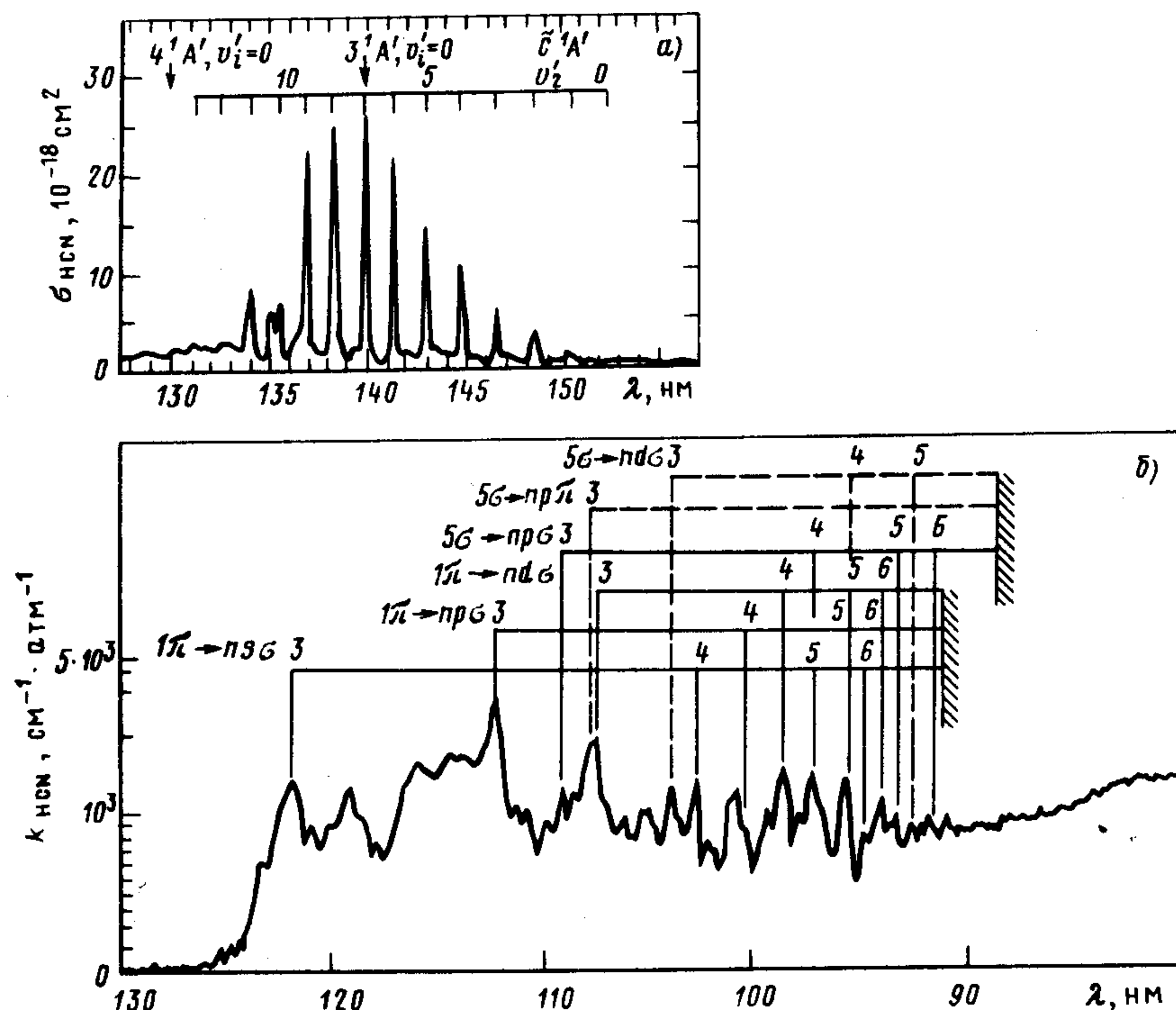


Рис. 4.8. Спектр поглощения HCN: спектральное разрешение  $\Delta\lambda = 0,083$  нм (а) [285];  $< 0,3$  нм (б) [330];  $\{T=293$  К}

Таблица 4.1. Пороговые значения длин волн каналов фотораспада HCN, энергетически возможных до  $I_p$ , нм

Состояния Н	Состояния CN							
	X $^2\Sigma^+$	A $^2\Pi$	B $^2\Sigma^+$	D $^2\Pi$	E $^2\Sigma^+$	F $^2\Delta$	G $^2\Pi$	H $^2\Pi$
1s <sup>2</sup> S	241,6±5	199±4	148,8±3	104,9±2	99,5±2	98,5±2	98,0±2	97,7±2

Состояния Н	Состояния CH			
	X $^2\Pi$	A $^2\Delta$	B $^2\Sigma^-$	C $^2\Sigma^+$
4S	129 ±?	99,5 ±?	97,1 ±?	91,7 ±?
2D	103,6±?			
2P	94,2±?			

нит", что ее равновесная геометрия в основном состоянии линейная (см. п. 1.2.3), сечения поглощения, соответствующие этому переходу, очень малы. В этой же спектральной области расположены еще более слабые полосы, соответствующие переходу  $\tilde{B} \leftarrow \tilde{X}$ ; об отнесении состояния  $\tilde{B}$  существуют споры (см. [285] и сс.). По-видимому, в линейной конфигурации оно соответствует состоянию  $^1\Delta$ , а переход  $^1\Delta \rightarrow ^1\Sigma^+$  очень слаб. В HCN полосы перехода  $\tilde{B} \leftarrow \tilde{X}$  перекрыты полосами перехода  $\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$ ; их удалось наблюдать только в DCN [26, с. 505].

Оба эти состояния коррелируют с CN ( $A^2\Pi$ ) + H, однако на ППЭ HCN ( $\tilde{A}$ ) по координате распада на эти фрагменты имеется потенциальный барьер высотой примерно  $5300 \text{ см}^{-1}$  при  $\angle\text{HCN} = 125^\circ$  (см. [234] и сс.), т. е. фотораспад HCN на CN ( $A$ ) + H должен быть возможен при  $\lambda \leq 174$  нм, люминесценция CN ( $A$ ) при фотоллизе HCN обнаружена при  $\lambda \leq 180$  нм (см. [175] и сс.). Ниже состояний  $\tilde{A}$  и  $\tilde{B}$  расположены, согласно расчетам, триплетные состояния  $1^3A'$ ,  $1^3A''$ ,  $2^3A'$ , коррелирующие с CN ( $A^2\Pi$ ) + H; сила осциллятора перехода в эти состояния ничтожно мала, и в эксперименте они не наблюдаются (см. [175] и сс.).

Радиационное время жизни HCN ( $\tilde{A}$ ) по оценкам, произведенным на основании изучения спектра поглощения (см. п. 1.2.5),  $\tau_{\text{рад}}^A = 1 \div 2$  мкс (см. [234] и сс.). Преддиссоциация начинается с нулевого колебательного уровня состояния  $\tilde{A}$ ; ее скорость очень сильно зависит не только от энергии возбуждения, но и от типа симметрии колебаний  $\tau_{\text{ж}}^A = 150 \text{ нс} \div \leq 20 \text{ нс}$  [175, 234]. Соответственно изменяется и абсолютный квантовый выход люминесценции  $\Phi_{\text{л}}^{\text{HCN}} = \tau_{\text{ж}} / \tau_{\text{рад}}$ . Механизм распада HCN ( $\tilde{A}$ ) до конца еще не понят. Можно утверждать, однако, что при  $E_{\text{возб}} \geq 6,73$  эВ ( $\lambda < 184$  нм)  $\tau_{\text{ж}}^A < 10$  нс, соответственно и  $\Phi_{\text{HCN}}(\lambda) > 0,99$ ; при  $\lambda = 180$  нм  $\Phi_{\text{л}}^{\text{HCN}}(\lambda)$  ничтожно мал (см. [175, 234] и сс.). Никакими количественными данными о  $\Phi_{\text{л}}^{\text{HCN}}(\lambda)$  в A-, B-полосах поглощения мы не располагаем; можно считать, что, по крайней мере, при  $\lambda = 184 \div 180$  нм  $\Phi_{\text{CN(X)}}^{\text{HCN}}(\lambda) = 1,00$ , а основной механизм распада HCN ( $\tilde{A}$ ) – преддиссоциация на CN ( $X$ ) + H через синглетное основное и триплетные состояния. Каков механизм распада HCN ( $\tilde{A}$ ) на CN ( $A$ )+H, неизвестно; возможно, это – колебательная преддиссоциация (см. п. 1.2.9), поскольку состояние  $\tilde{A}$  является отталкивательным по отношению к распаду на CN ( $A$ )+H при  $E > 7,12$  эВ (см. выше), а спектр поглощения при  $\lambda < 174$  нм – не континуальный.



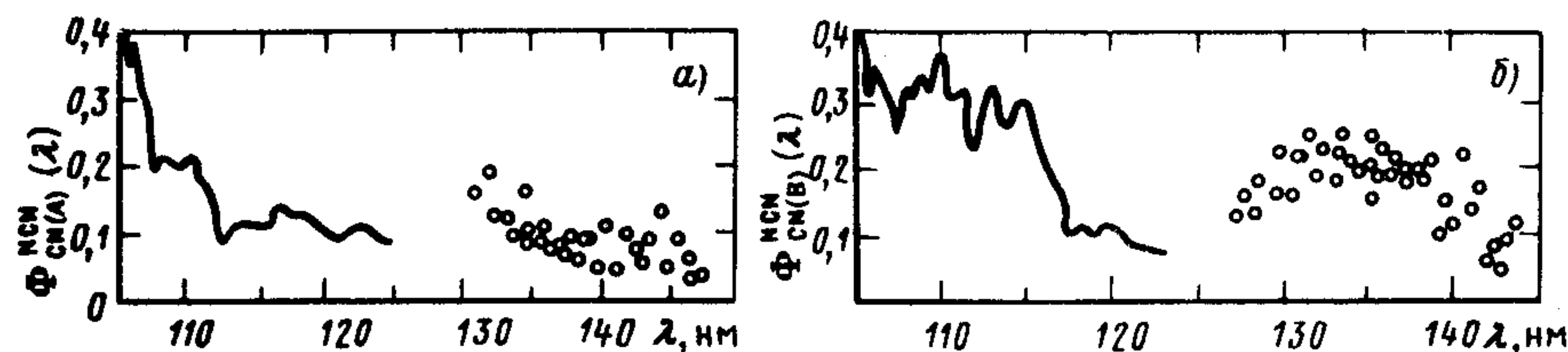


Рис. 4.9. Спектральные зависимости абсолютных квантовых выходов образования CN ( $A\ ^2\Sigma^+$ ) (а) и CN ( $B\ ^2\Pi$ ) (б) при фотолизе HCN:

спектральное разрешение  $\Delta\lambda = 0,2\text{ нм}$ ;  $\{T=293\text{ К}\}$  [285] (см. § 3.10, 4.1, 4.3)

С-полоса,  $\lambda = 153 \div 130\text{ нм}$ ,  $E = 8,1 \div 9,5\text{ эВ}$  [139, 285]. Процессы фотораспада HCN в А- и С-полосах схожи. Равновесная геометрия HCN ( $\tilde{C}$ ) также изогнутая, и спектр поглощения тоже представляет собой прогрессию полос, соответствующих возбуждению деформационных колебаний (см. рис. 4.8, а). Состояние  $\tilde{C}$  коррелирует с CN ( $B\ ^2\Sigma^+$ )+Н (см. [285] и сс.), причем порог его распада лежит примерно на 4 нм короче, чем 0–0-переход в HCN ( $\tilde{C}$ ),  $\Delta E = 0,21\text{ эВ}$ . Колебательная структура в спектре поглощения HCN, однако, и при  $\lambda < 149\text{ нм}$  четкая. Состояние  $\tilde{C}$  распадается, по крайней мере, по двум каналам – на CN ( $A$ )+Н и CN ( $B$ )+Н (рис. 4.9). Механизм распада на CN ( $A$ )+Н ясен, это – электронная преддиссоциация (см. п. 1.2.8). Распад на CN ( $B$ )+Н осуществляется, по-видимому, главным образом посредством колебательной преддиссоциации,  $\tau_{\text{ж}}^C < 2 \cdot 10^{213}\text{ с}$  (см. [139] и сс.). Расчет показал, что в случае если бы в оптическом переходе возбуждались симметричные валентные колебания  $\nu_1$  и  $\nu_1 \geq 3$ , то имела бы место прямая диссоциация,  $\tau_{\text{ж}} < 2 \cdot 10^{-14}\text{ с}$  [139].

Ридберговские состояния  $\lambda = 122 \div 91,11\text{ нм}$ ,  $E = 10,16 \div 13,61\text{ эВ}$  [285]. Никакими сведениями о механизме фотораспада HCN в этой области спектра мы не располагаем. Имеющиеся количественные данные о фотораспаде HCN приведены на рис. 4.9.

Более-менее достоверные количественные данные о фотораспаде HCN имеются только в [285]. Спектры излучения радикалов CN ( $A$ ) и CN ( $B$ ) автор [285] не измерял, а регистрация производилась с помощью селективных приемников; для CN ( $A$ ) излучение во всей области излучения не регистрировалось. Достоверность данных о  $\Phi_{\text{CN}(B)}^{\text{HCN}}(\lambda)$  поэтому низка, а данные о  $\Phi_{\text{CN}(A)}^{\text{HCN}}(\lambda)$  в длинноволновой области спектра можно рассматривать только как нижний предел.

**Рекомбинация с излучением фрагментов HCN.** Можно утверждать, что рекомбинация CN ( $X$ )+Н должна быть темновой, поскольку к этим фрагментам сходятся только основное и триплетное  $^3A'$ -состояния, последнее с большим  $\tau_{\text{рад}}$  (см. выше). Достоверными сведениями о ППЭ, сходящихся к CN ( $A$ ,  $B$  и т. д.) + Н и CN ( $X$ ,  $A$  и т. д.) + N ( $^4S$ ,  $^2D$ ,  $^2P$ ), мы не располагаем, поэтому сделать какие-либо заключения о механизме рекомбинации с излучением этих фрагментов HCN не представляется возможным.

#### 4.4. ДИОКСИД УГЛЕРОДА $\text{CO}_2$

Анализу спектроскопии, фотохимии  $\text{CO}_2$  и хемилюминесценции при рекомбинации атомарного кислорода с СО посвящено множество статей и обзоров, что обусловлено важностью фотохимии  $\text{CO}_2$  в процессах, протекающих в атмосферах Марса и Венеры, обсуждением так называемых ”проблем  $\text{CO}_3$  и дефицита СО и  $\text{O}_2$  при фотолизе  $\text{CO}_2$ ” [48, с. 248], а также сложным механизмом хемилюминесценции в реакции  $\text{O} (^3P)$  с СО.

Электронная конфигурация основного состояния  $\text{CO}_2$  – ( $\angle \text{COC} = 180^\circ$ ,  $R_{\text{CO-O}} = 0,116213\text{ нм}$  [45]). –  $(1\sigma_g)^2 (1\sigma_u)^2 (2\sigma_g)^2 (3\sigma_u)^2 (2\sigma_u)^2 (4\sigma_g)^2 (3\sigma_u)^2 (1\pi_g)^4 (1\pi_u)^4 \tilde{X}^1\Sigma_g^+$ . Первые возбужденные состояния  $\text{CO}_2$  образуются переводом одного из несвязывающих  $1\pi_g$ -электронов на разрыхляющие  $2\pi_u$ - или  $5\sigma_g$ -орбитали, электронные конфигурации в группе симметрии  $D_{\infty h}$  ...  $(1\pi_u)^4 (1\pi_g)^3 (2\pi_u) (^{1,3}\Sigma_u^-, ^{1,3}\Sigma_u^+, ^{1,3}\Delta_u)$  и ...  $(1\pi_u)^4 (1\pi_g)^3 (5\sigma_g) (^{1,3}\Pi_g)$  (см. [30] и сс.) или ридберговские  $ns\sigma_g$ ,  $pr\sigma_u$ ,  $pr$  ... орбитали и т. д. (см. [177] и сс.).

Поглощение  $\text{CO}_2$  имеет место, по всей видимости, при энергии фотонов, большей, чем  $6,06\text{ эВ}$  ( $\lambda < 204\text{ нм}$ ) (см. [372] и сс.). Поглощение и фоторазложение  $\text{CO}_2$ , якобы обнаруженное в более длинноволновой области спектра, вызвано, по-видимому, рассеянным светом источника и рэлеевским рассеянием [372]. Спектры поглощения  $\text{CO}_2$  измерялись многократно (см. [48, с. 248] и сс.). В спектральной области  $\lambda = 204 \div 170\text{ нм}$  наиболее точные данные получены в [372] (рис. 4.10, а). В области спектра  $\Delta\lambda = 170 \div 116\text{ нм}$  данные, полученные в различных работах, совпадают в пределах 20%; при  $\lambda = 116 \div 100\text{ нм}$  спектр поглощения зависит от спектрального разрешения, видимо, вплоть до  $\Delta\lambda = 0,03\text{ нм}$ , при  $\lambda = 100 \div 90\text{ нм}$  полученные данные [331] мож-



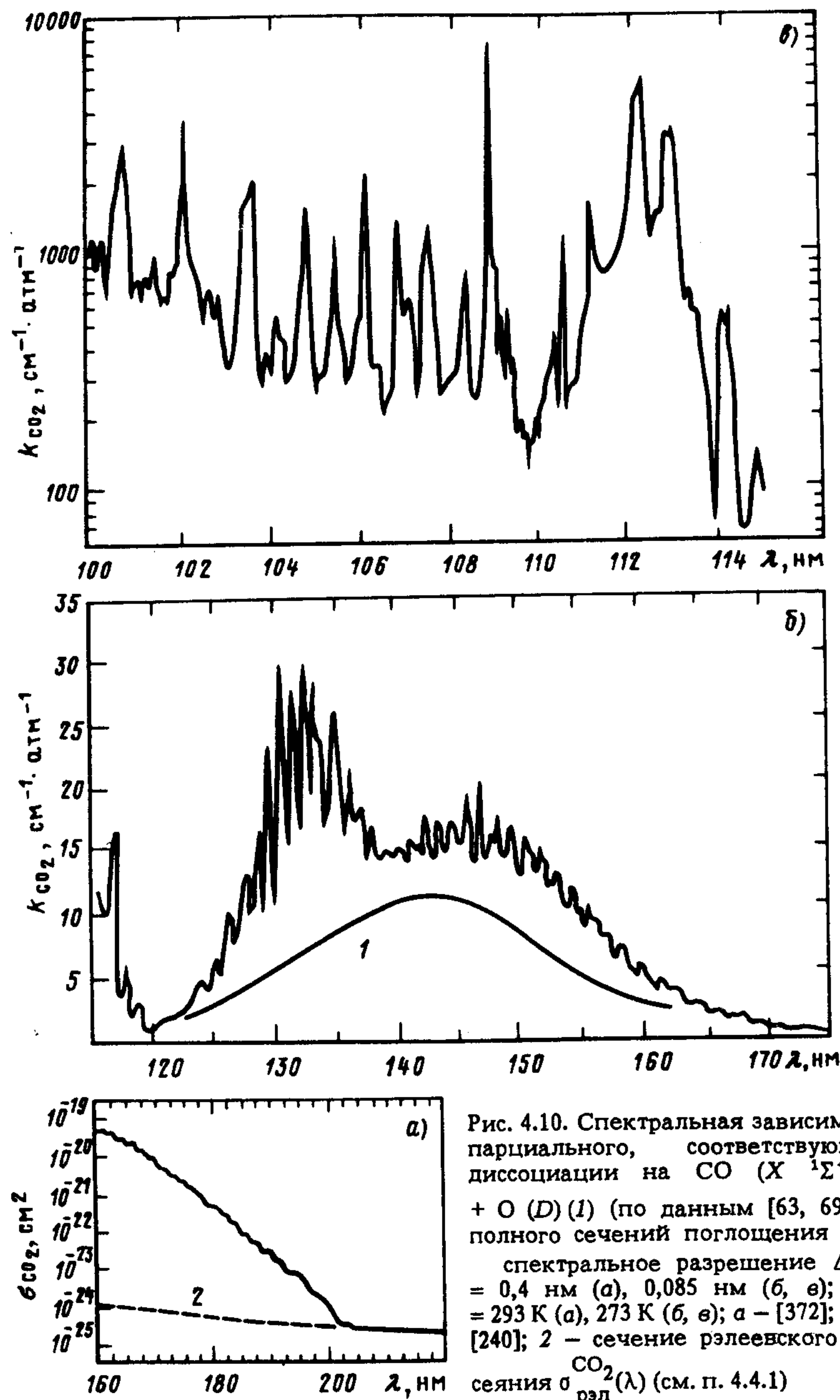


Рис. 4.10. Спектральная зависимость парциального, соответствующего диссоциации на  $\text{CO}(X^1\Sigma^+) + \text{O}(D)$  (1) (по данным [63, 69]), и полного сечений поглощения  $\text{CO}_2$ : спектральное разрешение  $\Delta\lambda = 0,4$  нм (а), 0,085 нм (б, в);  $T = 293$  К (а), 273 К (б, в); а – [372]; б, в – [240]; 2 – сечение рэлеевского рассеяния  $\sigma_{\text{рэл}}^{\text{CO}_2}(\lambda)$  (см. п. 4.4.1)

но рассматривать только как нижний предел, и поэтому мы их не приводим.

Расчеты энергий вертикальных переходов в возбужденные состояния  $\text{CO}_2$ , полуэмпирические *ab initio* (см. [20] и сс.) дают противоречивые данные об отнесении обнаруженных полос поглощения.

Наиболее точно порядок следования состояний рассчитан, по мнению авторов [30], в [176]. Энергии вертикальных переходов в состояния  $^1,^3\Pi_g$ ,  $^1,^3\Delta_u$ , полученные в [176], сильно отличаются от полученных в эксперименте (см. [30]).

#### 4.4.1. Первичные процессы фотолиза $\text{CO}_2$

При энергии фотона, меньшей  $I_p$  (13,76 эВ,  $\lambda = 90,04$  нм [80]), энергетически возможны следующие каналы фотораспада  $\text{CO}_2$ :

	$\lambda_{\text{пор}}, \text{нм}$	
$\text{CO}(\tilde{X}^1\Sigma_g^+) + h\nu \rightarrow \text{CO}(X^1\Sigma^+) + \text{O}(^3P)$	227,35*	(4.17)
$\rightarrow \text{CO}(X^1\Sigma^+) + \text{O}(^1D)$	167,08;	(4.18)
$\rightarrow \text{CO}(X^1\Sigma^+) + \text{O}(^1S)$	128,58;	(4.19)
$\rightarrow \text{CO}(a^3\Pi) + \text{O}(^3P)$	107,91;	(4.20)
$\rightarrow \text{CO}(a^3\Sigma^-) + \text{O}(^3P)$	100,19;	(4.21)
$\rightarrow \text{CO}(d^3\Delta) + \text{O}(^3P)$	95,14;	(4.22)
$\rightarrow \text{CO}(a^3\Pi) + \text{O}(^1D)$	92,08*;	(4.23)
$\rightarrow \text{CO}(e^3\Sigma^-) + \text{O}(^3P)$	92,41;	(4.24)
$\rightarrow \text{CO}(A^1\Pi) + \text{O}(^3P)$	91,69	(4.25)

(\* – запрещены правилом Вигнера).

Порог фотораспада  $\text{CO}$  на  $\text{C}(^3P) + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$  составляет примерно 11,5 эВ [26, с. 446; 80], даже если по координате распада состояний  $\text{CO}_2$  на эти продукты нет потенциальных барьеров (последнее маловероятно, см., например, процессы в аналогичных молекулах  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , § 4.1, п. 4.6.1). Фотораспад  $\text{CO}_2$  на  $\text{C} + \text{O}_2$  не наблюдался.

Люминесценция  $\text{CO}_2$  при  $h\nu < I_p$  не наблюдалась.

Спектральная область  $\lambda > 175$  нм,  $E < 7,08$  эВ. Согласно большинству расчетных данных (см. [30] и сс.), поглощение в



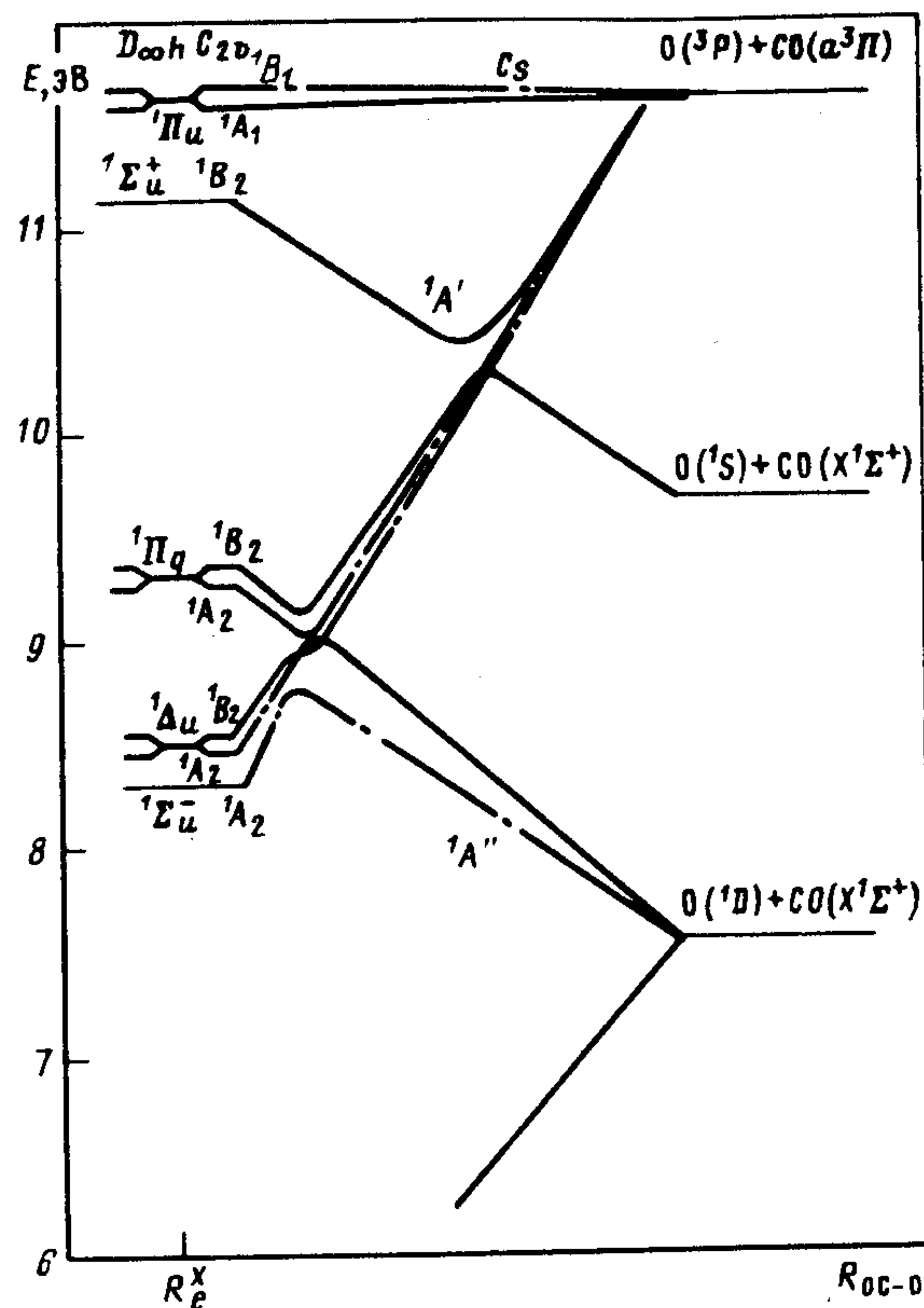


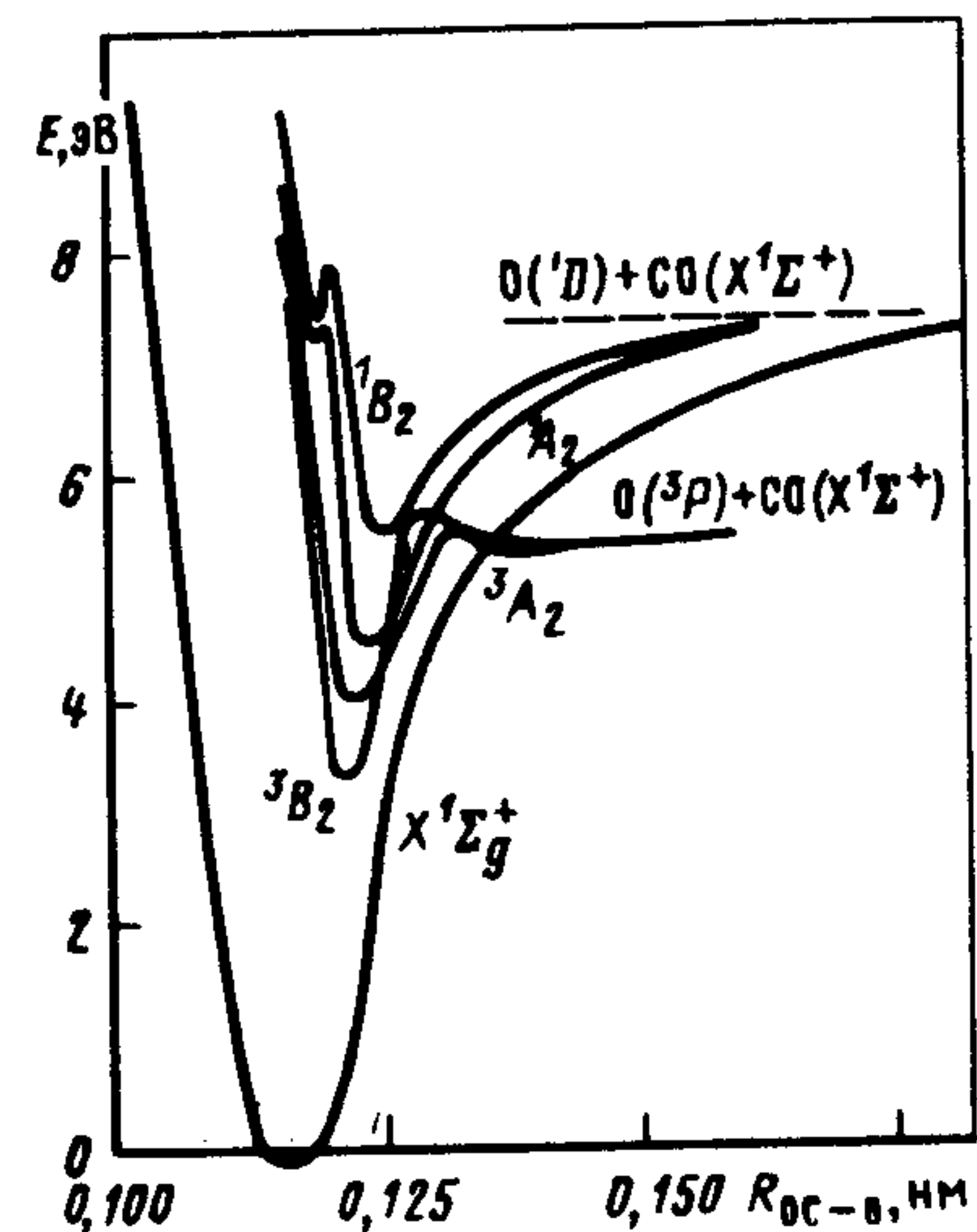
Рис. 4.11. Адиабатические корреляционные диаграммы между нижними электронными состояниями  $\text{CO}_2$  и продуктами его диссоциации в группе симметрии  $C_s$  [63]

этой области спектра обусловлено длинноволновыми хвостами полос, обусловленных переходами в А-полосе поглощения  $\text{CO}_2$  (см. ниже); не исключена возможность, что некоторый вклад здесь дает переход  ${}^3B_2 ({}^3\Sigma_u^+) \leftarrow X {}^1\Sigma_g^+ ({}^1A_1)$ .

Данные о  $\varphi_{\text{CO}_2}(\lambda)$  в этой области спектра противоречивы и малодостоверны (см. табл. П.1 приложения, [63, 69, 72]). Поскольку отталкивательное состояние  ${}^1A_2 ({}^1\Sigma_u^-)$  имеет меньшую энергию возбуждения, чем "связанные"  ${}^1A_2, {}^1B_2 ({}^1\Pi_g)$  (рис. 4.11, 4.12), не исключена возможность, что  $\varphi_{\text{CO}_2}(\lambda) \rightarrow 1$  при уменьшении энергии фотона (см. ниже).

А-полоса,  $\lambda = 175 \div 139$  нм,  $E = 7,08 \div 8,92$  эВ [63, 69, 72]. Как видно из спектра поглощения  $\text{CO}_2$  (см. рис. 4.10), А-полоса вы-

Рис. 4.12. Схематическое расположение кривых потенциальной энергии нижних состояний  $\text{CO}_2$  как функции расстояния  $\text{O-C-O}$  [64]



глядит как континуум с наложенными на него не укладывающимися ни в какие серии полосами. Измерение спектра поглощения или энергетических спектров рассеяния электронов не позволяет произвести однозначное разделение полос, соответствующих переходам в различные состояния  $\text{CO}_2$ , обуславливающим поглощение в А-полосе. Невозможно на основании этих экспериментов произвести и отнесение данных переходов. Согласно расчетам, в А-полосе может быть шесть переходов:

$${}^1A_2 ({}^1\Sigma_u^-) \leftarrow \tilde{X} {}^1\Sigma_g^+ ({}^1A_1); \quad (4.26)$$

$${}^1A_2 ({}^1\Pi_g ({}^1\Delta_u ?)) \leftarrow ; \quad (4.27)$$

$${}^1B_2 ({}^1\Pi_g ({}^1\Delta_u ?)) \leftarrow ; \quad (4.28)$$

$${}^3A_2 ({}^3\Sigma_u) \leftarrow ; \quad (4.29)$$

$${}^3A_2, {}^3B_2 ({}^3\Pi_g ({}^3\Delta_u ?)) \leftarrow . \quad (4.30)$$

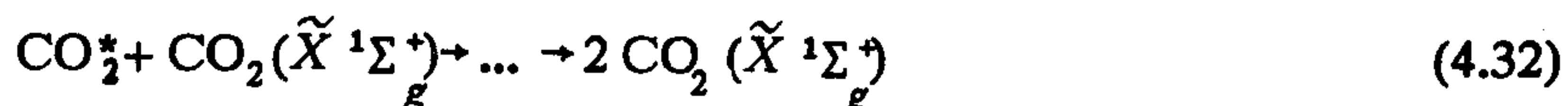
Исследованию первичных и вторичных процессов при фотолизе  $\text{CO}_2$  посвящено большое количество работ (см. табл. П.1 приложения и обзор в [63, 69, 72]). В некоторых из этих работ показано, что квантовый выход образования  $\text{CO}$  и  $\text{O}_2$  при фотолизе  $\text{CO}_2$  меньше 1 и 0,5 соответственно, а  $\Phi_{\text{O}_2}^{\text{CO}_2}(\lambda) / \Phi_{\text{CO}}^{\text{CO}_2}(\lambda) < 0,5$ . Причины дефицита  $\text{O}_2$  относительно  $\text{CO}$  при фотолизе  $\text{CO}_2$  объяснены сравнительно давно (см., например, [376]) гибелью атомов кислорода на стенках кюветы, причины дефицита  $\text{CO}$  – относительно недавно [63, 69].



В [63] показано, что при поглощении фотона в А-полосе осуществляют переходы в состояния  $^1A_2 (^1\Sigma_u^-)$ , диссоциирующие на  $\text{CO} (X^1\Sigma^+) + \text{O} (^1D)$  даже при  $p_{\text{CO}_2} = 390$  гПа, и долгоживущие  $^1A_2, ^1B_2 (^1\Delta_u)$  с  $\tau_{\text{ж}} > 1,5 \cdot 10^{-7}$  с. При  $p_{\text{CO}_2} \rightarrow 0$   $\phi_{17}(\lambda) + \phi_{18}(\lambda) \rightarrow 1$  вследствие преддиссоциации состояний  $^1A_2, ^1B_2 (^1\Delta_u)$  (см. табл. П.1 приложения и рис. 4.10 – 4.12) –  $\text{CO}_2^*$ :



Радиационное время жизни всех этих состояний велико ( $\tau_{\text{рад}}^i \geq \tau_{\text{ж}}^i$ , см. п. 4.4.2 и [63, 142]) и даже при  $p_{\text{CO}_2} \approx 0,1$  Па люминесценция  $\text{CO}_2$  не наблюдается [142]. При  $p_{\text{CO}_2} > 6$  гПа основным каналом деградации энергии долгоживущих состояний при фотолизе чистого  $\text{CO}_2$  является их ударная дезактивация:



и  $\phi_{\text{CO}_2}(\lambda) < 1$  (см. табл. П.1 приложения).

Время жизни состояний, в которые осуществляются оптические переходы в А-полосе, определяется высотой потенциальных барьеров на поверхностях потенциальной энергии этих состояний (см. рис. 4.12) и скоростью их преддиссоциации. Наличие этих барьеров есть следствие правил непересечения состояний одинаковых типов симметрии.

Если состояния  $^1\Delta_u$  и  $^1\Pi_g$  на рис. 4.11 поменять местами, то вывод о наличии потенциальных барьеров на ППЭ теллеровских компонентов самого низкого вырожденного состояния ( $^1\Delta_u$  или  $^1\Pi_g$ ) не изменится. Изменится вид корреляционных диаграмм, поскольку состояние  $^1\Pi_g$  не коррелирует адиабатически с  $\text{O} (^3P) + \text{CO} (a^3\Pi)$  (см. [63] и сс.).

При фотолизе смесей  $\text{CO}_2$  с другими газами долгоживущие возбужденные молекулы  $\text{CO}_2$  могут вступать в реакции, в частности



(подробнее об этом см. в [63]). Различие в значениях  $\Phi_{\text{CO}_2}^{\text{CO}_2}(\lambda)$  в корректно поставленных экспериментах (см. табл. П.1 приложения) обусловлено тем, что они были получены при разных давлениях. В некоторых работах значения  $\Phi_{\text{CO}_2}^{\text{CO}_2}(\lambda)$  завышены вследствие неправильной актинометрии световых потоков (см. анализ в [63, 69, 72]).

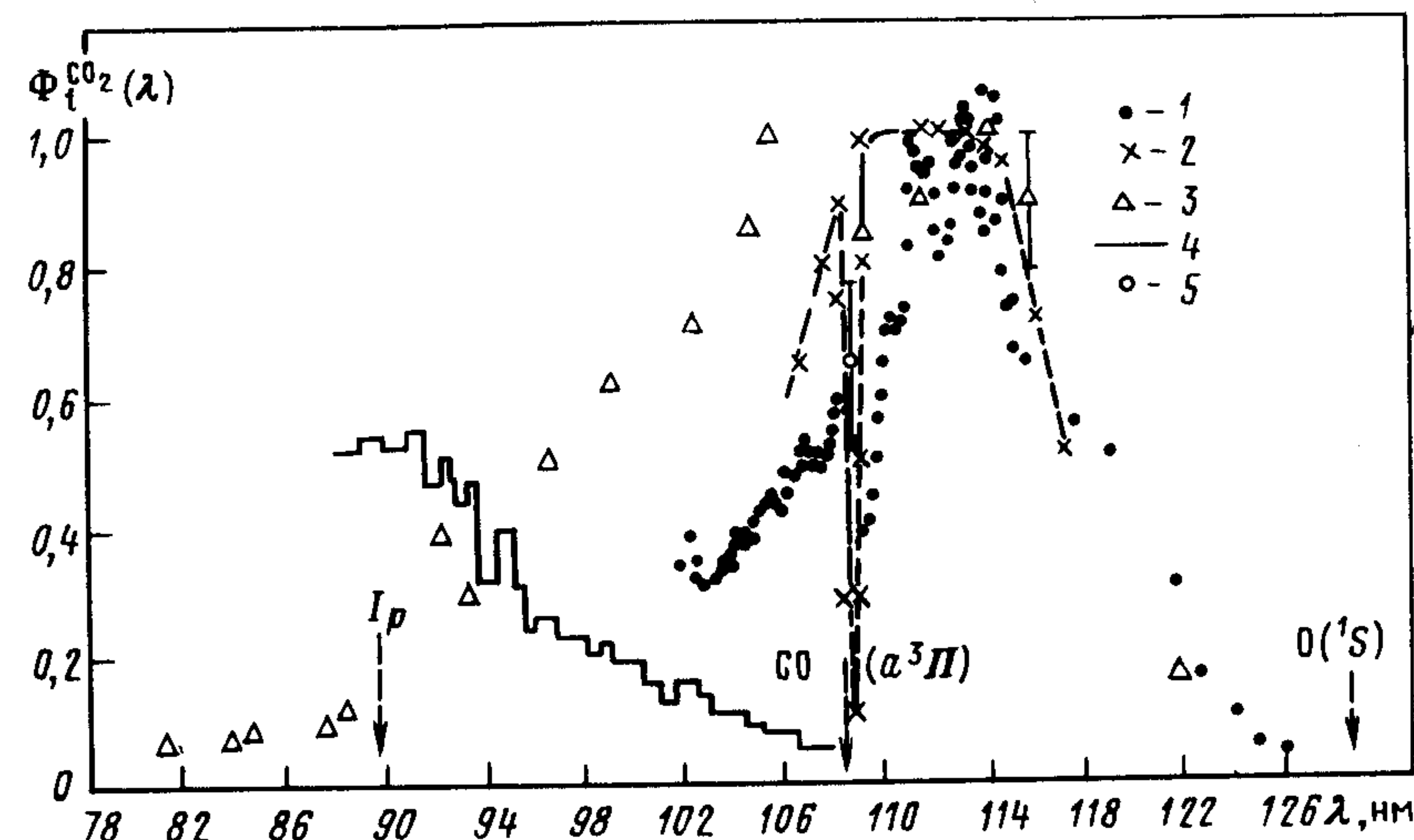


Рис. 4.13. Спектральные зависимости абсолютных квантовых выходов образования  $\text{O} (^1S)$  (1–3),  $\text{CO} (a^3\Pi)$  (4),  $\text{O} (^1D)$  (5) при фотолизе  $\text{CO}_2$ :

спектральное разрешение  $\Delta\lambda = 0,4$  нм [5],  $0,16$  нм [378];  $T = 293$  К; 1 – [5]; 2, 5 – [378]; 3 – [277]; 4 – [276];  $\Phi_{\text{O}(^1S)}^{\text{CO}_2}(\lambda)$  [5],  $\Phi_{\text{CO}(a)}^{\text{CO}_2}(\lambda)$  получены в предположении, что  $\Phi_{\text{O}(^1S)}^{\text{CO}_2}(\lambda = 112 \text{ нм}) = 1$  (см. п. 4.4.1)

В-полоса,  $\lambda = 139 \div 122$  нм,  $E = 8,92 \div 10,16$  эВ [5, 69, 377, 379]. Оптические переходы в состояния  $^1A_2 (^1\Sigma_u^-)$  и  $^1A_2, ^1B_2 (^1\Delta_u)$ , обуславливающие поглощение молекулы  $\text{CO}$  в А-полосе, имеют место и в В-полосе. Кроме того, здесь осуществляется переход в связанное состояние  $^1\Pi_g$  [63, 69]. Переходы в состояния  $^1A_2 (^1\Sigma_u^-)$ , а при больших энергиях фотона, возможно, и  $^1B_2, ^1A_2 (^1\Pi_g)$  приводят к диссоциации  $\text{CO}_2$ ; состояния  $^1A_2, ^1B_2$ , являющиеся теллеровскими компонентами состояния  $^1\Pi_g$ , распадаются или адиабатически, точнее, из-за конического пересечения (см. п. 1.2.8) на  $\text{O} (^1D) + \text{CO} (X^1\Sigma^+)$ , или преддиссоциируют на  $\text{O} (^3P) + \text{CO} (X^1\Sigma^+)$  (см. рис. 4.11). Отношение  $k_{34}$



к  $k_{32}$  в В-полосе меньше, чем в А-полосе ( $\sim 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ,  $\lambda = 120 \div 150$  нм) и  $(1,9 \pm 0,2) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  соответственно, что, возможно, связано с большим временем жизни состояния  $\text{CO}_2$ , заселяемого в В-полосе [63, 69].

В коротковолновой части В-полосы энергетически возможен распад  $\text{CO}_2$  на  $\text{CO} (X^1\Sigma^+) + \text{O} (^1S)$ , однако при  $\lambda > 122$  нм вероят-



ность распада  $\text{CO}_2$  поэтому относительно невелика (рис. 4.13), вероятно, из-за наличия потенциального барьера на поверхности состояния  $^1B_2(^1\Pi_g)$  ( $^1A'$  в группе симметрии  $C_s$ , по координате его распада на  $\text{O}(^1S) + \text{CO}(X^1\Sigma^+)$ , см. рис. 4.11):

$C$ -,  $D$ -полосы и т. д.,  $\lambda = 117 \div 95,9$  нм,  $E = 10,16 \div 13,76$  эВ [5, 276, 277, 378]. Ни анализ спектров поглощения  $\text{CO}_2$ , ни расчет не позволяют идентифицировать верхнее состояние, соответствующее поглощению в  $C$ -полосе,  $\lambda = 117 \div 113$  нм (двойная сильная прогрессия Ратенау); полагают, что оно валентное [398]. Согласно всем расчетам, между состояниями  $^1\Pi_g$  ( $B$ -полоса) и  $^1\Sigma_u^+$  ( $D$ -полоса) нет никаких ни ридберговских, ни валентных состояний. Фотохимические исследования показывают (см. рис. 4.13), что  $\Phi_{\text{O}(^1S)}^{\text{CO}_2}(\lambda) = 1$  в данной области спектра. Все эти факты позволяют сделать предположение, что верхнее состояние, отвечающее  $C$ -полосе, это состояния  $^1\Pi_g$  или  $^1\Sigma_u^+$  (последнее предпочтительнее, поскольку сечения поглощения в этих полосах относительно велики), а полосы не укладываются в серии  $B$ -или  $D$ -полос из-за возмущения состояний  $^1\Pi_g$  или  $^1\Sigma_u^+$  другими состояниями.

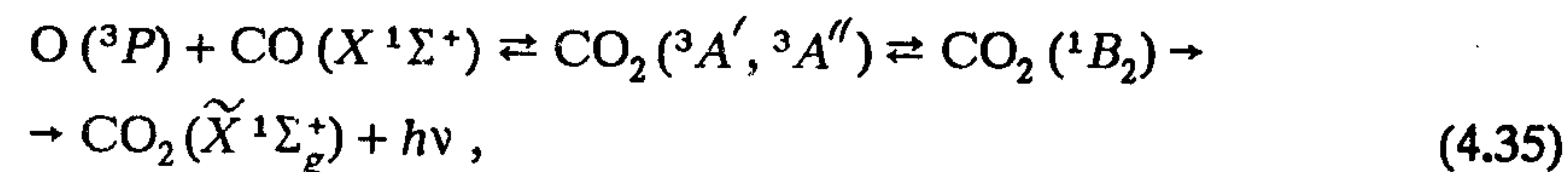
Не вызывает сомнения тот факт, что верхнее состояние, отвечающее  $D$ -полосе ( $\lambda = 112,9 \div 112,2$  нм), —  $^1\Sigma_u^+$ . В первых экспериментах в [5] было обнаружено, что при  $\lambda = 112,9$  нм (главные серии Танаки 1, 2)  $\Phi_{\text{O}(^1S)}^{\text{CO}_2}(\lambda)$  несколько (на 10–20%) уменьшается. В дальнейшем этот вывод не подтвердился, т. е. надо считать, что  $\Phi_{\text{O}(^1S)}^{\text{CO}_2}(\lambda) = 1,0$  в этой полосе (см. также [378]).

В группе симметрии  $D_{\infty h}$  состояние  $^1\Sigma_u^+$  коррелирует адиабатически с  $\text{O}(^1S) + \text{CO}(X^1\Sigma^+)$ , т. е. должно быть чисто отталкивательным, однако в спектре поглощения  $\text{CO}_2$ , соответствующего этому переходу, наблюдается резкая структура. Одно из возможных объяснений этого эффекта — возбуждение в процессе диссоциации  $\text{CO}_2$  симметричных валентных колебаний (см. п. 1.2.9, [227, 369] и сс.). Другое объяснение следует из корреляционной диаграммы, приведенной на рис. 4.11: состояние  $^1\Sigma_u^+ ^1B_2(^1A')$  является связанным из-за правила непересечения состояний одинаковых типов симметрии в группе симметрии  $C_s$ , а  $\Phi_{\text{O}(^1S)}^{\text{CO}_2}(\lambda) = 1$  из-за достаточно большой вероятности "адиабатических" переходов  $^1A'(^1\Sigma_u^+) \rightarrow ^1A(^1\Pi_g)$ . (Рассмотрение распада линейных в равновесной конфигурации состояний, каким является  $^1\Sigma_u^+$ , в группе симметрии  $C_s$  оправдано, см. п. 1.2.9).

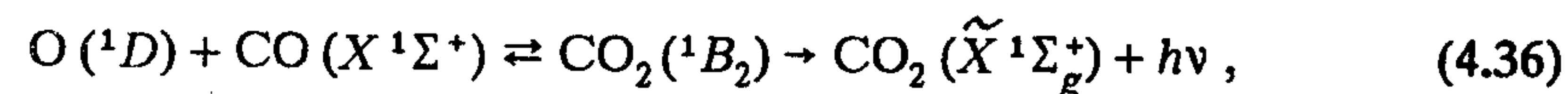
В области спектра  $\lambda = 112,2 \div 95,3$  нм расположены ридберговские серии Танаки (главные 1, 2; малые 1, 2 и прогрессии Ратенау (широкая, сильная, слабая, двойная слабая); отнесение некоторых полос выполнено в [177, 434]. Здесь имеет место монотонное уменьшение  $\Phi_{\text{O}(^1S)}^{\text{CO}_2}(\lambda)$ , и при  $\lambda = 108,9$  нм наблюдается провал и рост  $\Phi_{\text{O}(^1D)}^{\text{CO}_2}(\lambda)$  (см. рис. 4.13). Наличие этих эффектов свидетельствует о том, что основной канал распада состояния  $^1\Pi_u$  — преддиссоциация через состояния, сходящиеся к  $\text{O}(^1D) + \text{CO}(X^1\Sigma^+)$ , по-видимому,  $^1\Delta_u$ ,  $^1\Sigma_u^-$ . Малое значение  $\Phi_{\text{O}(^1S)}^{\text{CO}_2}(\lambda)$  при  $\lambda = 108,9$  нм свидетельствует о том, что пересечение состояний  $^1A'$ ,  $^1A''(^1\Pi_u)$  и  $^1A$ ,  $^1A''(^1\Sigma_u^+, ^1\Pi_g)$  осуществляется при больших, чем 11,45 эВ ( $\lambda = 109$  нм), энергиях. При  $\lambda < 107,91$  нм энергетически возможна диссоциация  $\text{CO}_2$  на  $\text{CO}(a^3\Pi) + \text{O}(^3P)$ . Значение  $\Phi_{\text{O}(^1S)}^{\text{CO}_2}(\lambda)$  при этом уменьшается, одновременно имеет место рост  $\Phi_{\text{CO}(a)}^{\text{CO}_2}(\lambda)$  (см. рис. 4.13). При меньших длинах волн обнаружено образование  $\text{CO}(a'^3\Sigma_u^-, d^3\Delta, e^3\Sigma)$  [48, с. 248], однако данные об абсолютных квантовых выходах этих частиц отсутствуют. Поскольку отнесение полос в этой области спектра не вполне достоверно или отсутствует, а количественные фотохимические данные получены с плохим спектральным разрешением, большим шагом или совсем отсутствуют, разобраться в механизме деградации энергии возбужденных состояний  $\text{CO}_2$ , заселяемых в этой области спектра, не представляется возможным.

#### 4.4.2. Рекомбинация с излучением фрагментов $\text{CO}_2$ [52–57, 64, 238, 303, 326, 375]

К настоящему времени обнаружена и исследована рекомбинация с излучением при столкновении  $\text{CO}(X^1\Sigma^+)$  с атомами кислорода в состояниях  $^3P$  и  $^1D$ :



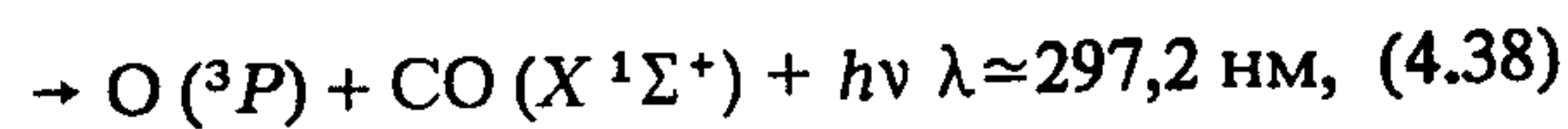
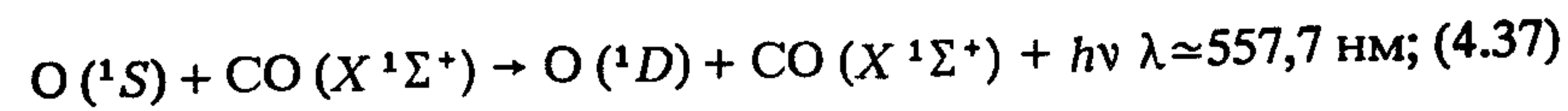
$\lambda = 270 \div 800$  нм [52–57];



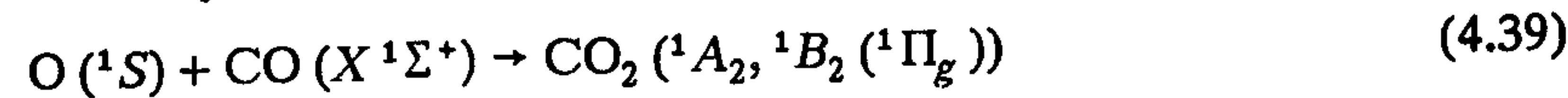
$\lambda = 200 \div 300$  нм [64].



При столкновении  $O(^1S)$  с  $CO(X^1\Sigma^+)$  при  $T = 300$  К, по всей видимости, должна наблюдаться только индуцированная столкновением люминесценция  $O(^1S)$ :

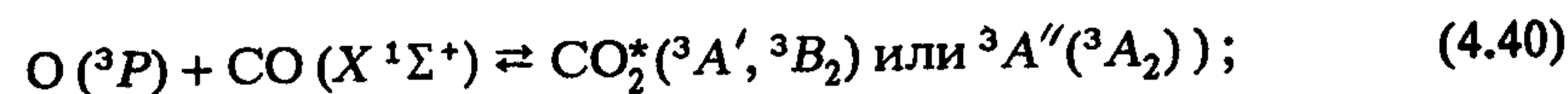


поскольку по координате реакции



должен быть потенциальный барьер (см. рис. 4.11).

**Фоторекомбинация**  $O(^3P)$  с  $CO(X^1\Sigma^+)$  [52–57, 238, 303, 326, 375]. Хемилюминесценция в реакции  $O(^3P)$  с  $CO(X^1\Sigma^+)$  при малых ( $\approx 20$  гПа) давлениях и температурах ( $\approx 350$  К) протекает по механизму обращенной преддиссоциации (см. п. 2.2.2) (рис. 4.12):



$k_{40} = 6 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ ;  $k_{-40} = 4 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$ ;  $k_{41} = 1/3 k_{-41} \leq 1,5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$  ( $T = 293 \text{ К}$ )  $\div 5 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$  ( $T = 230 \text{ К}$ );  $6 \cdot 10^2 \text{ с}^{-1} \leq k_{42} \leq 5 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ ;  $k_{43}^{\text{He}} \leq 5 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$ ;  $k_{43}^{O_2} \leq 3 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$  (см. рис. 4.12);  $k_{35} = (1,81 \pm 0,36) \cdot 10^{-19} \exp[-(10,47 \pm 0,2) \text{ кДж} \cdot \text{моль}/RT]$  фотон  $\times \text{см}^3/(\text{част} \cdot \text{с})$  (доверительная вероятность 0,90).

Частицы – третьи тела  $M$  при  $p \leq 20$  гПа могут только тушить хемилюминесценцию за счет конкуренции электронной дезактивации состояния  $CO_2(^1B_2)$  [реакция (4.43)] с интеркомбинационным переходом (4.41). Молекулярный кислород является эффективным дезактиватором  $CO_2(^1B_2)$ ,  $k_{41}/k_{43} = (1,5 \pm 0,2) \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ,  $T = 293 \text{ К}$  [57], He, Ar,  $N_2$  – менее эффективными. Скорость интеркомбинационных переходов (4.41) зависит от температуры при  $T < 300 \text{ К}$ , поскольку запрет с них снимается только за счет электронно-вращательного взаимодействия. Тушение хемилюминесценции кислородом и (при низких темпе-

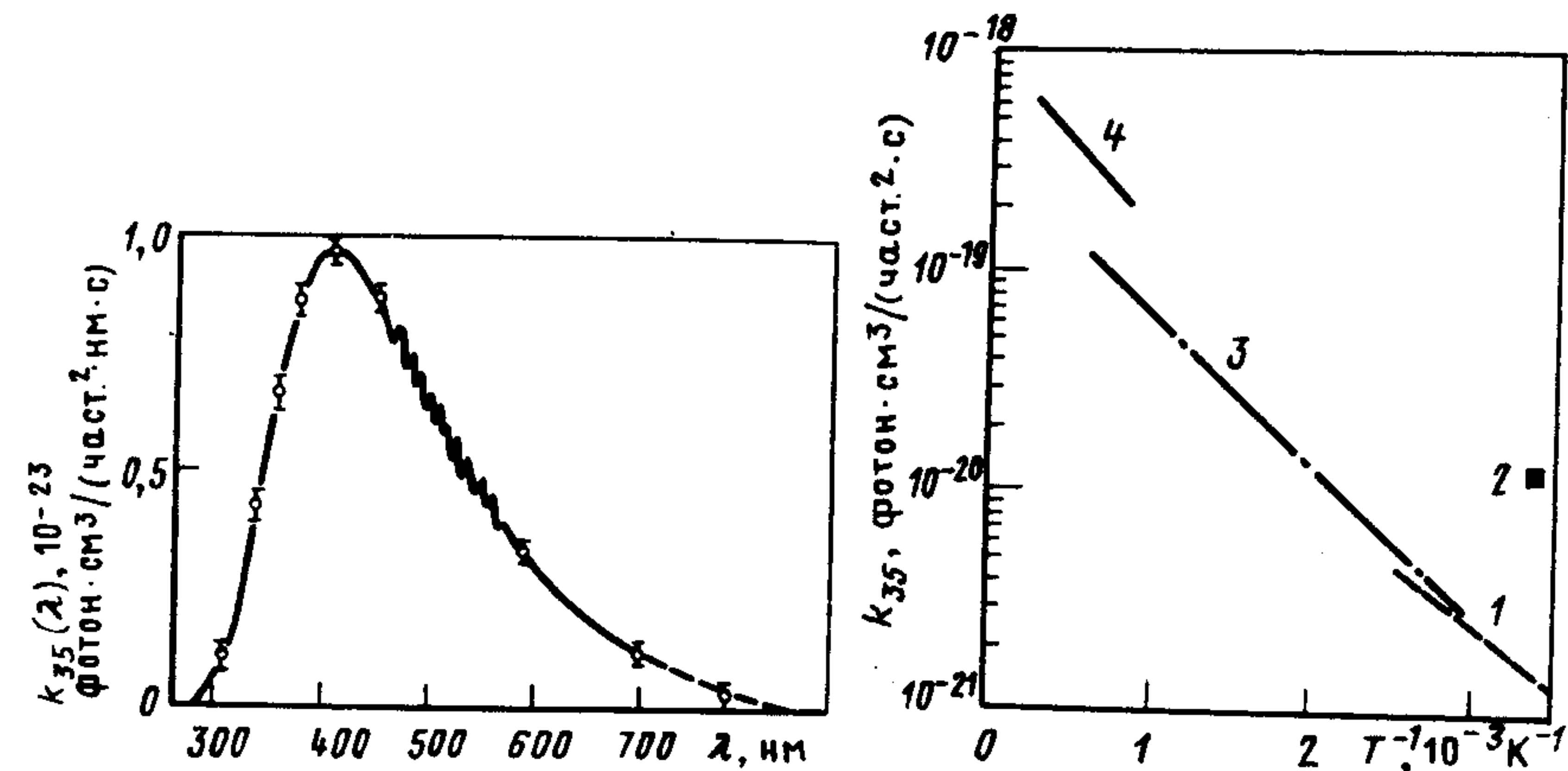
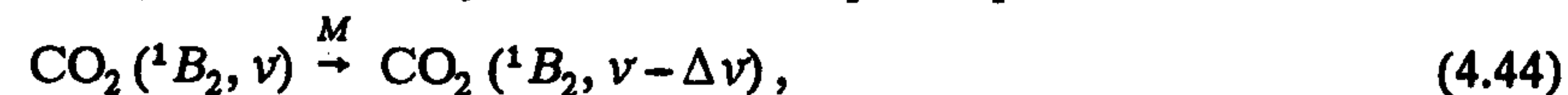


Рис. 4.14. Спектральное распределение константы скорости хемилюминесценции при рекомбинации  $O(^3P)$  и  $CO(X^1\Sigma^+)$ . Спектральное разрешение  $\Delta\lambda = 5,2 \text{ нм}$ ;  $T = 206 \div 353 \text{ К}$  [52] (см. п. 4.4.2)

Рис. 4.15. Температурная зависимость константы скорости хемилюминесценции при рекомбинации  $O(^3P)$  и  $CO(X^1\Sigma^+)$ :

1 – [57]; 2 – [146]; 3 – [238]; 4 – [357] (см. п. 4.4.2)

ратурах) гелием не изменяет спектра хемилюминесценции (рис. 4.14), поскольку константа скорости реакции



$$k_{44} \ll k_{43}.$$

В реальных условиях хемилюминесценция в системе  $O(^3P) + CO + M$  протекает как в газовой фазе, так и на поверхности, в том числе с участием примесей водородсодержащих соединений. Гетерогенный процесс имеет как первый, так и второй порядок относительно  $[CO]$ ; скорости этих процессов, по-видимому, зависят от состояния поверхности [56]. В диапазоне  $T = 206 \div 350 \text{ К}$  спектр хемилюминесценции в реакции (4.35) неизменен с точностью  $\leq 10\%$ ,  $T = 263 \div 353 \text{ К}$ ,  $\leq 20\%$ ,  $T = 206 \div 263 \text{ К}$  [57]. Величина энергии активации реакции (4.35) обусловлена высотой потенциального барьера на поверхности потенциальной энергии состояния  $^3A'(^3A'')$  по координате реакции (4.40). Барьер этот расположен при значениях внутренних координат  $CO_2$ , больших, чем соответствующие поверхности пересечения состояний  $^3A'(^3A'')$  и  $^1A(^1B_2)$ . Последнее обуславливает неизменность спектра хемилюминесценции ( $T = 206 \div 350 \text{ К}$ ). Результа-



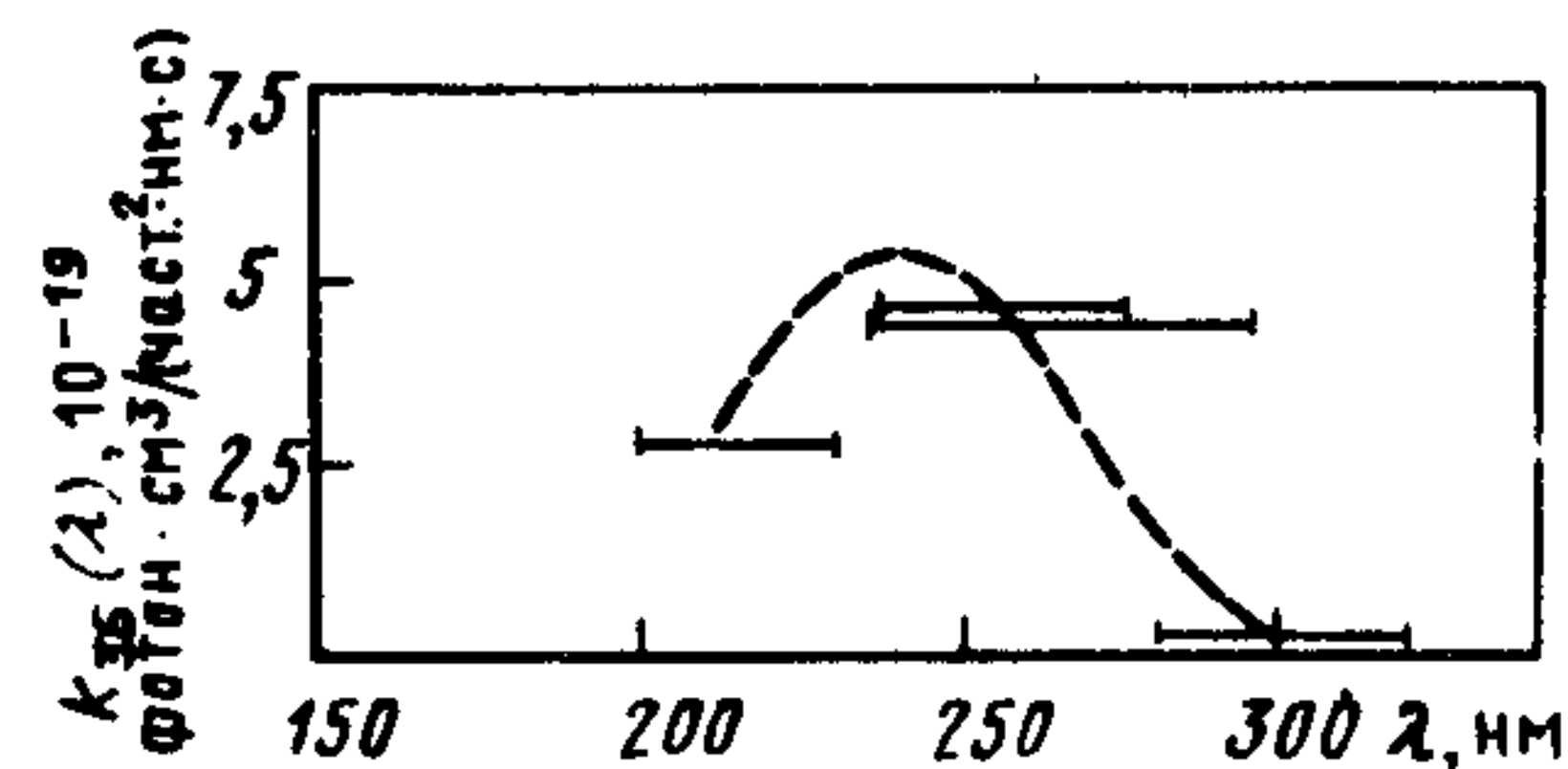
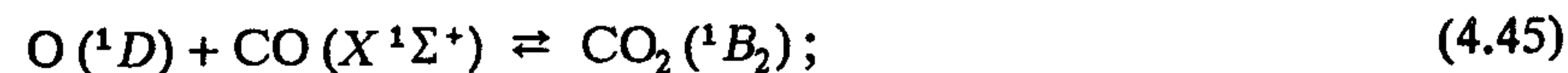


Рис. 4.16. Спектральное распределение константы скорости хемилюминесценции при рекомбинации  $O(^1D)$  и  $CO(X^1\Sigma^+)$ ;  $T = 293\text{ K}$  [64] (см. п. 4.4.2)

ты эксперимента [57] позволили получить некоторые характеристики состояния  $^1B_2$  (см. [303]). Подробнее с этими процессами можно познакомиться в [53–57].

Хемилюминесценция в системе  $O(^3P) + CO + M$  при высоких ( $> 10^3\text{ K}$ ) температурах и давлениях ( $> 100\text{ кПа}$ ) исследовалась многократно (см. [238, 326, 375] и сс.). Механизм ее не ясен; по всей видимости, он отличен от механизма, описанного выше, т. е. является трехчастичной рекомбинацией с излучением. Если бы он оставался обращенной преддиссоциацией, то можно было бы ожидать тушение хемилюминесценции (см. [57]); этого, однако, не наблюдается (рис. 4.15). Эксперимент [326, 375] и расчеты [303] показывают, что при повышении температуры имеет место сдвиг коротковолновой границы и максимума  $k_{35}(\lambda)$  в коротковолновую сторону.

**Фоторекомбинация  $O(^1D)$  с  $CO$  [64].** Это обращенная диссоциация (см. п. 2.2.1):



$$k_{45} = 6 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}; k_{-45} = 4 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}; k_{46} \ll 2 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}; k_{47} \approx 2 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}.$$

Из-за большой скорости диссоциации  $CO_2(^1B_2)$  (рис. 4.12) значение  $k_{36} = (5 \pm 2) \cdot 10^{-17} \text{ фотон} \cdot \text{см}^3 / (\text{част}^2 \cdot \text{с})$ ,  $T = 293\text{ K}$  (см. рис. 4.16), должно быть неизменно вплоть до очень больших ( $\sim 10^6\text{ Па}$ ) давлений. Долгоживущее состояние, в которое осуществляется переход при поглощении фотона в А-полосе поглощения  $CO_2$ , и заселяемое при столкновении  $O(^3P)$  и  $O(^1D)$  с  $CO(X^1\Sigma^+)$  – одно и то же –  $CO_2(^1B_2(^1\Delta_u))$  (рис. 4.12).

#### 4.5. ОКСИД АЗОТА $N_2O$

Молекула  $N_2O$ , так же как и другие соединения азота с кислородом, имеет очень сложную электронную структуру. Энергии

Таблица 4.2. Пороговые значения длин волн каналов фотораспада  $N_2O$ , энергетически возможных до 12,85 Эв.  $T = 298\text{ K}$  [75, 79, 80], нм

Состояния $N_2$	Состояния $O$		
	$^3P$	$^1D$	$^1S$
$X^1\Sigma_g^+$	$715 \pm 4^*$	$335 \pm 2$	$209,2 \pm 2$
$A^3\Sigma_u^+$	$155,8 \pm 1$	$124,9 \pm 0,8^*$	
$B^3\Pi_g$	$135,8 \pm 1$	$111,8 \pm 0,6^*$	
$W^3\Delta_u$	$135,5 \pm 0,8$	$111,5 \pm 0,6^*$	
$B'^3\Sigma_u^-$	$124,6 \pm 0,8$	$104,0 \pm 0,6$	
$a'^1\Sigma_u^-$	$121,7 \pm 0,6^*$	$102,0 \pm 0,6$	
$a^1\Pi_g$	$120,1 \pm 0,6^*$	$100,9 \pm 0,6$	
Состояния $NO$	Состояния $N$		
	$^4S$	$^2D$	$^2P$
$X^2\Pi$	$248,6 \pm 0,4$	$168,2 \pm 0,3$	$144,8 \pm 0,3$
$a^4\Pi$	$128,2 \pm 0,2$	$102,9 \pm 0,2$	
$A^2\Sigma^+$	$118,8 \pm 0,2$	$96,7 \pm 0,2$	
$b^4\Sigma^-$	$116,6 \pm 0,2$		
$B^2\Pi$	$116,1 \pm 0,2$		
$C^2\Pi$	$108,3 \pm 0,2$		
$D^2\Sigma^+$	$107,2 \pm 0,2$		

\* – запрещены правилом Вигнера.

диссоциации  $N_2O$  на  $N_2 + O$  и  $N + NO$  относительно малы, и при  $h\nu < I_p$  (12,89 эВ,  $\lambda = 96,18\text{ нм}$ ) энергетически возможны 18 каналов фотораспада  $N_2O$  (табл. 4.2). Нетрудно показать, что к каждому из этих пределов диссоциации, кроме  $N_2(^1\Sigma_g^+) + O(^1S)$ , сходится большое количество возбужденных состояний; только синглетных их в сумме 28 (см. табл. 4.2 и табл. П.57, П.58 в [26]). Неудивительно поэтому, что, несмотря на довольно значительную информацию о каналах фотораспада  $N_2O$ , их механизм исследован недостаточно полно.

Электронная конфигурация основного состояния  $N_2O$  ( $\angle NNO = 180^\circ$ ,  $R_{NN-O} = 0,11843\text{ нм}$ ,  $R_{ON-N} = 0,11282\text{ нм}$ ) – ...  $(\sigma)^2 (\sigma)^2 (\pi)^4 \tilde{X}^1\Sigma^+$ . Характер переходов в валентные состояния, определяющие поглощение  $N_2O$ , в большинстве полос окончательно не установлен.



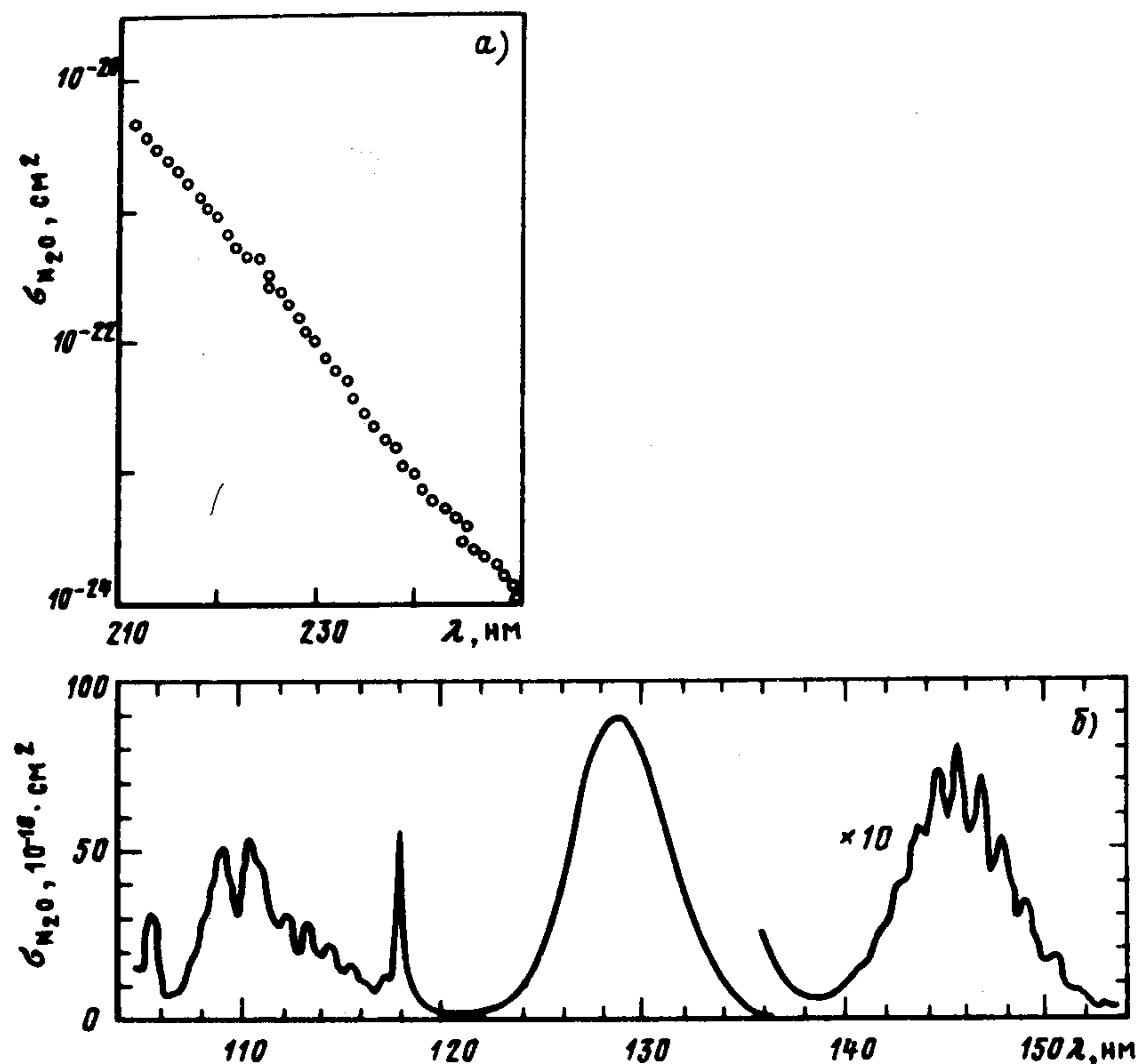


Рис. 4.17. Спектр поглощения  $N_2O$ : спектральное разрешение  $\Delta\lambda = 0,35$  нм (б);  $T = 293$  К; а – [251]; б – [289] (см. также рис. 4.18)

Большое количество возбужденных состояний  $N_2O$  и, соответственно, сложность их неэмпирических расчетов не позволяют пока получить достоверную и полную информацию даже об энергиях вертикальных переходов в эти состояния, не говоря уже о ППЭ (см., например, [141, 183] и сс.). Ниже отнесение всех возбужденных состояний приведено в группе симметрии  $C_{\infty v}$ ; соответствуют равновесные геометрии этих состояний группам  $C_{\infty v}$  или  $C_s$  – не известно.

Спектры поглощения  $N_2O$  изучены в широкой области спектра (см. [5, 48, с. 261; 289] и сс.).

Поглощение оксида азота становится заметным при  $\lambda \leq 250$  нм, однако при больших оптических длинах пути в более длинноволновой области спектра Спонер и Боннер [385] наблю-

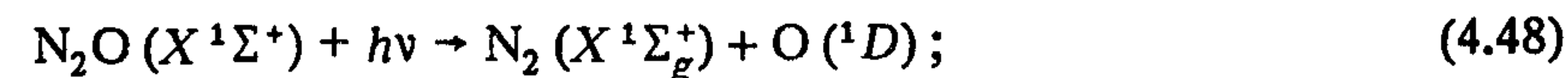
дали два континуума  $\lambda = 306,5 \pm 280$  нм и 280–260 нм (а и б – полосы поглощения  $N_2O$  [26, с. 608]). Фотохимические исследования в этой области спектра не проводились. Согласно расчетам [141], поглощение в этих полосах соответствует переходам  $a^1\Delta \leftarrow \tilde{X}^1\Sigma^+$  и  $b^1\Sigma^- \leftarrow \tilde{X}^1\Sigma^+$ . Состояние  $b^1\Sigma^+$  не может, как нетрудно показать, коррелировать с продуктами диссоциации  $N_2O$ , образование которых энергетически возможно при  $\lambda > 280$  нм; последнее противоречит континуальному характеру б-полосы. Сам факт наличия этих полос как обусловленных переходами в отдельные состояния, по крайней мере, вызывает сомнение (см. технику эксперимента в [385]).

Точность и достоверность спектров поглощения, представленных на рис. 4.17, 4.18, – разная для разных спектральных диапазонов: при  $\lambda = 250 \div 210$  нм установить их сложно, поскольку не с чем сравнивать; при  $\lambda = 210 \div 106$  нм точность не хуже 20% и при  $\Delta\lambda < 0,1$  нм слабо зависит от спектрального разрешения.

#### Первичные процессы фотолиза $N_2O$

А-полоса,  $\lambda = 250 \div 170$  нм,  $E = 4,96 \div 7,3$  эВ [48, с. 261; 68, 72]. Расчеты показывают (см. [141, 183] и сс.), что в данной области спектра может осуществляться переход в 5 – 6 состояний, три из которых – синглетные ( $^1\Delta_u$ ,  $^1\Sigma_u^-$ ,  $^1\Pi$ ). Одно из этих состояний, а именно  $^1\Sigma_u^-$ , как уже отмечалось, должно быть связанным. Возможно, именно его наличием обусловлены структура, наложенная на континуум в этой полосе (см. рис. 4.18), и фотохимия  $N_2O$  в коротковолновой ее части. Молекула  $N_2O$  относительно легка, и нет оснований считать, что синглет-триплетные и синглет-квинтетные переходы могут внести заметный вклад в силу осциллятора этой полосы.

В литературе вплоть до последнего времени господствовало мнение, что во всей А-полосе процессы фотолиза  $N_2O$  описываются реакциями:



$k_{49} / k_{50} = 0,62 \pm 0,02$ , см. обзоры [68, 73], причем  $\varphi_{48}(\lambda) = 1$  и, следовательно,  $\Phi_{N_2O}^{N_2O}(\lambda) = 1,38 \pm 0,04$  (см., например, [48, с. 261]) Поэтому во многих монографиях и обзорах  $N_2O$  предлагали использовать в качестве актинометра в А-полосе и даже вплоть до



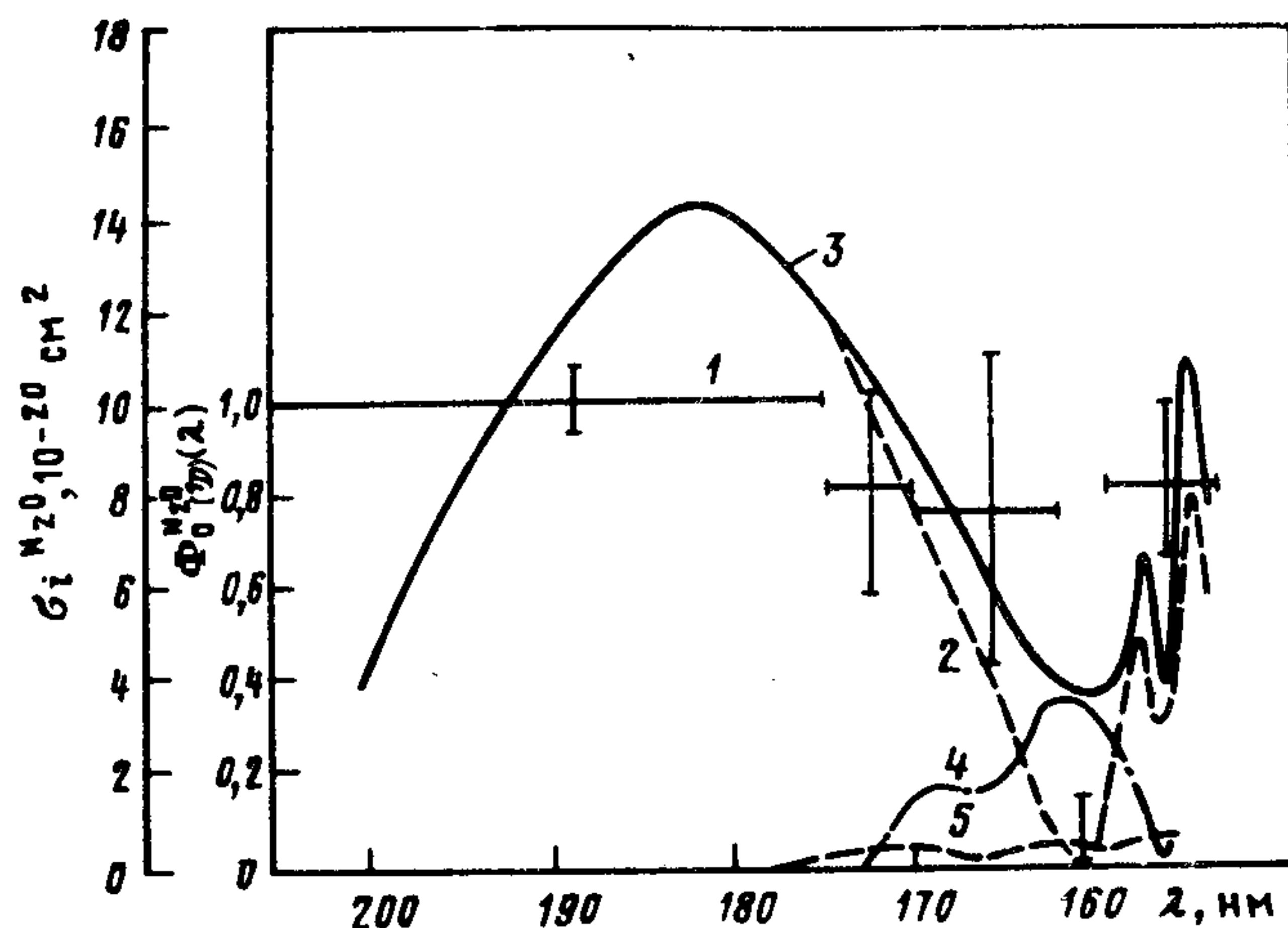


Рис. 4.18. Спектральные зависимости абсолютного квантового выхода фотораспада  $N_2O$  на  $N_2(X^1\Sigma_g^+) + O(^1D)$  (1), парциального сечения поглощения, соответствующего этому процессу  $\sigma_{O(^1D)}^{N_2O}(\lambda)$  (2), полного сечения поглощения  $\sigma_{N_2O}(\lambda)$  (3), сечения поглощения, соответствующего переходу в связывающее состояние (4),  $\sigma_{O(^1S)}^{N_2O}(\lambda)$  (5);  $T = 293\text{ K}$  (1),  $273\text{ K}$  (2–5) [68] (см. § 4.5)

$\lambda = 147\text{ нм}$  (см. обзор [73]). Недавно, однако, было показано, что это не так: в коротковолновой части А-полосы при  $\lambda = 175 \div 160\text{ нм}$  осуществляется переход в связанное состояние (рис. 4.18) (по-видимому,  $^1\Sigma^-$  или  $^3\Pi$ , сила осциллятора перехода  $f \leq 10^{-4}$  [68]), которое при соударениях с  $N_2O$  дезактивируется даже при  $p \approx 2\text{ ГПа}$  (см. П.1 приложения). В более длинноволновой области спектра с вероятностью, близкой к 1, осуществляется переход в отталкивательное состояние  $^1\Delta$  или  $^1\Pi$ , диссоциирующее на  $O(^1D) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$ .

В-полоса,  $\lambda = 168 \div 138\text{ нм}$ ,  $E = 7,38 \div 8,9\text{ эВ}$  [5, 48, с. 261; 68, 69, 104, 289, 310]. Спектр поглощения в этой области спектра представляет собой континуум с наложенными на него полосами или настолько диффузные полосы, что их разрешение невозможно (см. рис. 4.17). Большинство расчетов показывает, что поглощение в В-полосе соответствует переходу в валентное состояние  $^1\Pi$  (рис. 4.19), авторы [141] полагают, что это отталкивательное состояние, сходящееся к  $N_2(A^3\Sigma_u^+) + O(^3P)$  и  $NO(X^2\Pi) + N(^2D)$ ; расчеты не позволяют произвести отнесение укладывающихся в две прогрессии полос [441].

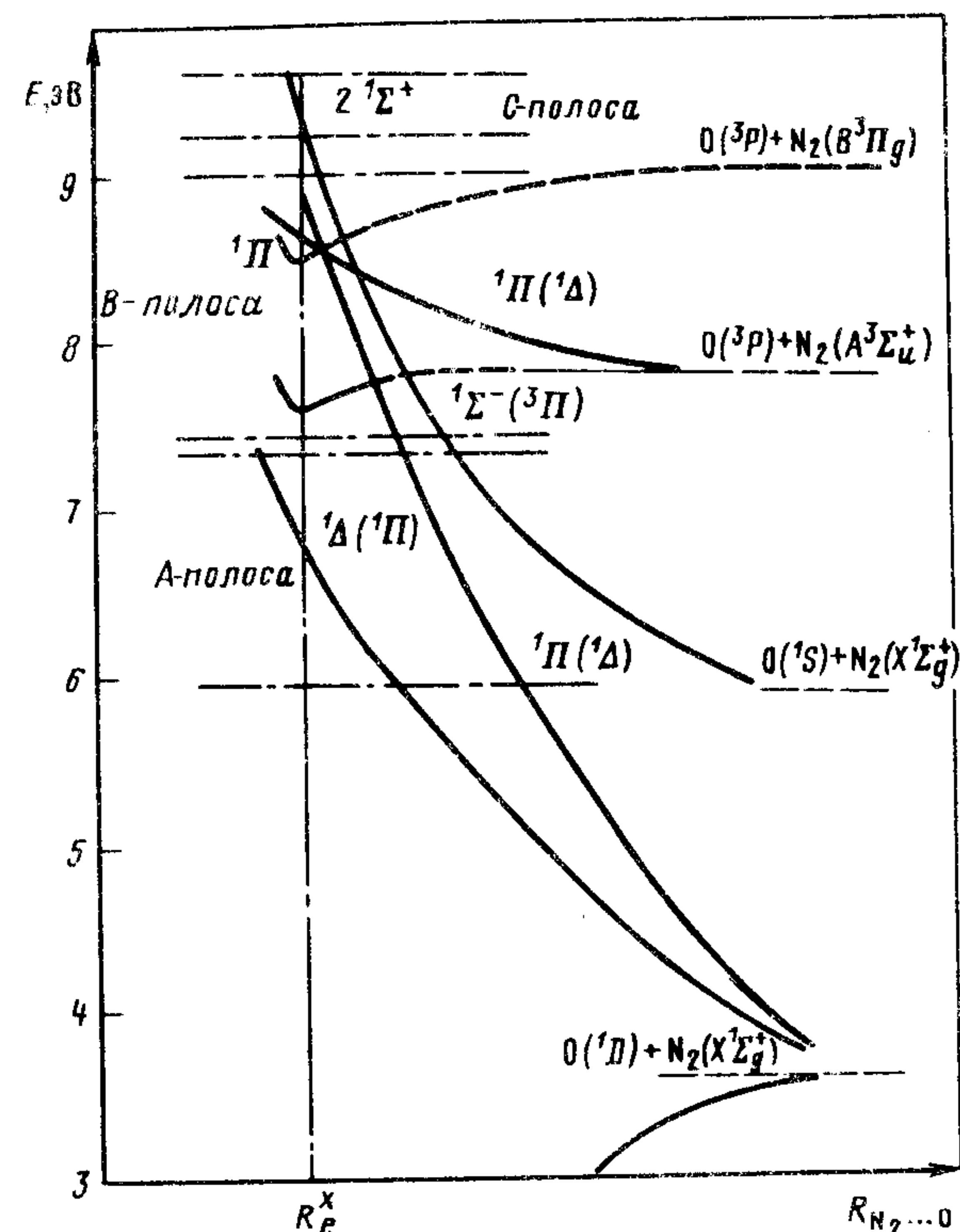
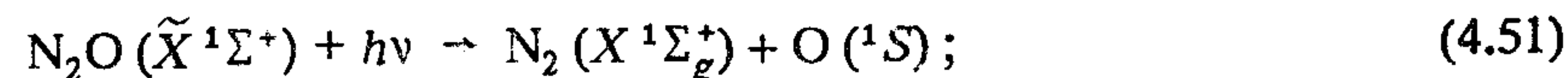


Рис. 4.19. Схематическое расположение кривых потенциальной энергии  $N_2O$  как функции расстояния  $R_{NN-O}$

На основании фотохимических данных можно считать, что в В-полосе на 80–90% осуществляется переход в одно сходящееся к  $N_2(B^3\Pi_g) + O(^3P)$  и  $NO(A^2\Sigma^+) + N(^4S)$  связанное состояние (по-видимому,  $^1\Pi$ ), возмущенное другими, отталкивательными, сходящимися к  $N_2(X^1\Sigma_g^+) + O(^1D)$  ( $^1\Pi(^1\Delta)$ ),  $N_2(X^1\Sigma_g^+) + O(^1S)$  ( $2^1\Sigma^+$ ) и  $N_2(A^3\Sigma_u^+) + O(^3P)$ ,  $NO(X^2\Pi) + N(^2D)$  (см. рис. 4.19–4.21). Из-за возможности быстрой преддиссоциации состояния  $^1\Pi$  хотя бы по одному из каналов в этой спектральной области должно выполняться равенство  $\varphi_{48}(\lambda) + \varphi_{51}(\lambda) + \varphi_{52}(\lambda) + \varphi_{53}(\lambda) = 1$ :





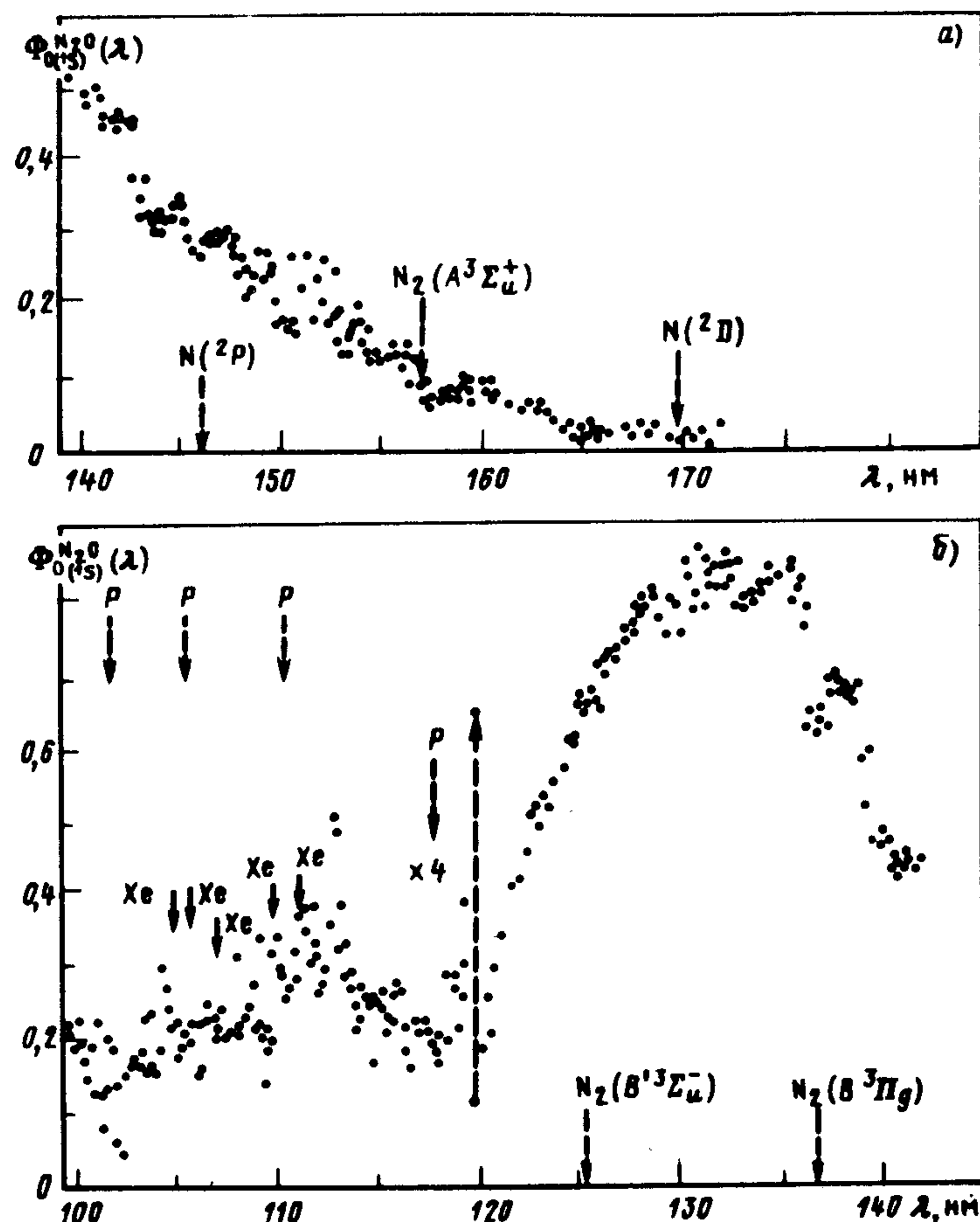


Рис. 4.20. Спектральные зависимости абсолютного квантового выхода образования  $O(^1S)$  при фотолизе  $N_2O$ :

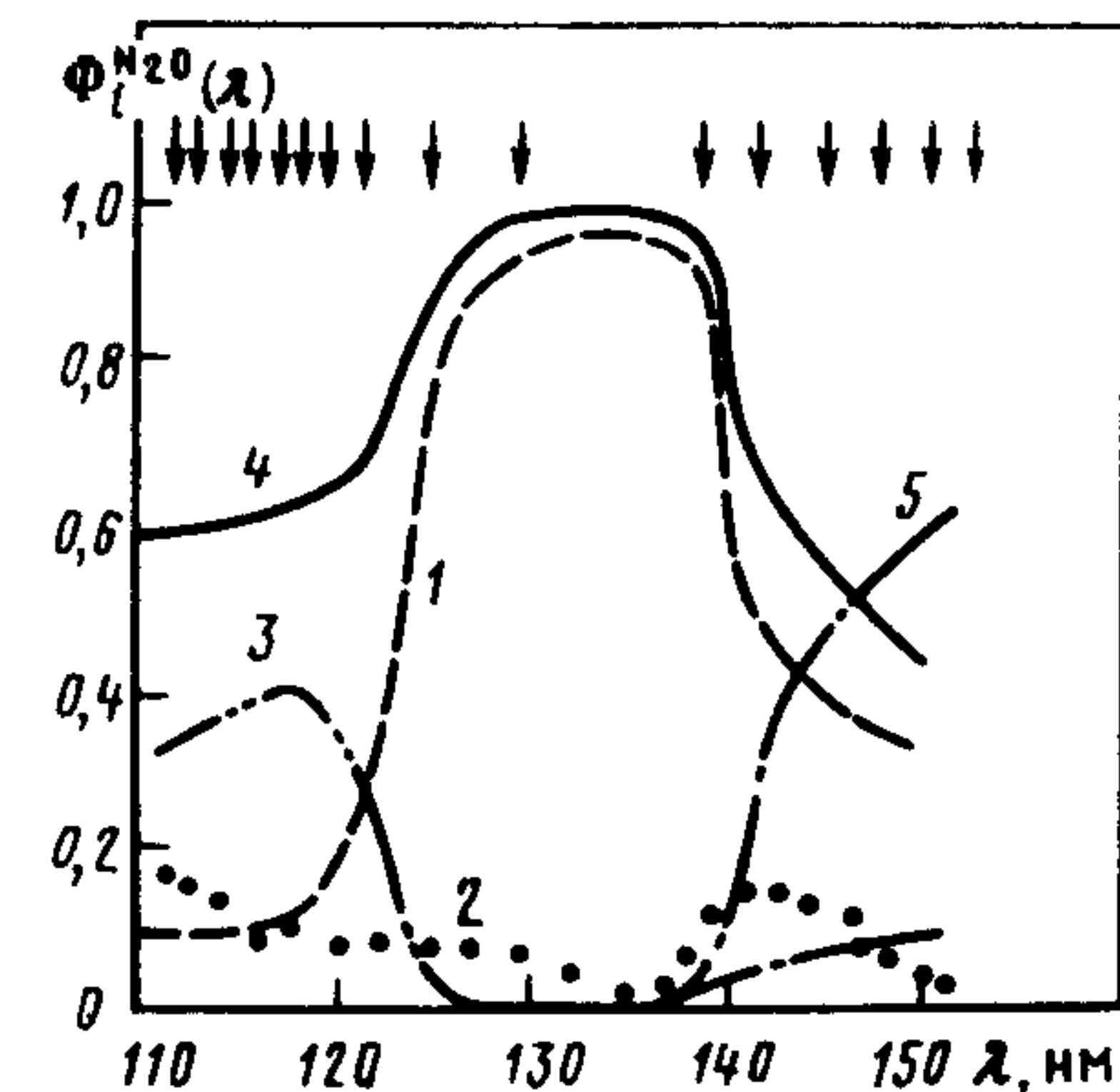
спектральное разрешение  $\Delta\lambda = 0,2$  нм;  $T = 293$  К. Штриховыми стрелками помечены пороги образования продуктов фотораспада  $N_2O$ , ридберговские серии и линии поглощения атомов Хе;  $\Phi_{N_2O}^{N_2O}(\lambda)$  получено в предположении, что  $\Phi_{O(^1S)}^{CO_2}(\lambda = 112 \text{ нм}) = 1$ ;  $\Delta\Phi / \Phi = 20\%$  ( $\lambda = 160+110$  нм), в остальной области спектра 30–40% [5] (см. § 4.5)

Это позволяет рассчитать на основании данных [68, 69, 104] ход кривой  $\phi_{48}(\lambda)$  (рис. 4.21).

Некоторые комментарии к данным, представленным на рис. 4.20, 4.21: в спектральной области  $\lambda = 123 \div 155$  нм их можно применять вплоть до больших (по крайней мере, до 1 гПа) до

Рис. 4.21. Спектральные зависимости  $\Phi_{N_2O}^{N_2O}(\lambda)$  (1),  $\Phi_{N_2(A)}^{N_2O}(\lambda)$  (2),  $\Phi_{N(2D)}^{N_2O}(\lambda)$  (3) и их суммы (4) [104];  $\Phi_{O(^1D)}^{N_2O}(\lambda)$  (5) при фотолизе  $N_2O$ :

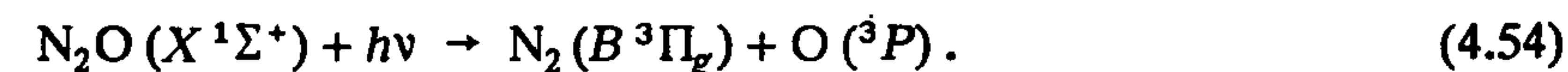
спектральное разрешение  $\Delta\lambda = 2,5$  нм,  $\{T=293 \text{ К}\}$ ,  $p_M \approx 2,6 \cdot 10^2 \div 7 \cdot 10^2$  Па,  $M = \text{He}$ ,  $Ar, N_2$ . Значения  $\Phi_{N(2D)}^{N_2O}(\lambda)$  получены в предположении, что  $\Phi_{N(2D)}^{N_2O}(\lambda) = \Phi_N^{N_2O}(\lambda)$ ,  $\lambda = 147$  нм;  $\Phi_{O(^1S)}^{N_2O}(\lambda)$  – в предположении, что  $\Phi_{O(^1S)}^{CO_2}(\lambda = 112 \text{ нм}) = 1$ ;  $\Phi_{N_2(A)}^{N_2O}(\lambda)$  – в предположении, что  $\Phi_{N_2(A)}^{N_2O}(\lambda = 147 \text{ нм}) = 0,08$ . Стрелками помечены длины волн возбуждающего излучения, на которых проводились измерения в [104]. Значения  $\Phi_i^{N_2O}(\lambda)$  при  $\lambda < 140$  нм, видимо, завышены в 1 ( $\lambda = 140$  нм) – 2 ( $\lambda = 110$  нм) раза (см. § 4.5)



1 гПа ( $\lambda = 155 \div 138$  нм),  $10^8$  Па ( $\lambda = 123 \div 135$  нм, кроме 129,1 нм) давлений. При  $\lambda < 123$  нм не исключена возможность индуцированных соударениями процессов, так что эти данные можно применять при условиях, при которых они были получены (см. табл. П.1 приложения).

C-, D-полосы,  $\lambda = 135 \div 123$  нм,  $E = 9,18 \div 10,1$  эВ [5, 24, 48, с. 261; 69, 72, 104, 289, 310]. Согласно большинству расчетных работ, поглощение в колоколообразном континууме,  $\lambda = 135 \div 123$  нм (C-полоса), соответствует переходу в валентное состояние  $2^1\Sigma^+$  (см. рис. 4.17, 4.19). Примерно гауссова форма обсужда-

емого континуума и близость  $\Phi_{O(^1S)}^{N_2O}(\lambda)$  к 1 (см. рис. 4.20) свидетельствуют о том, что при поглощении фотона в этой полосе на 85–90% должен иметь место переход в чисто отталкивательное состояние (или отталкивательную часть связывающего состояния)  $N_2O(2^1\Sigma^+)$ , сопровождающийся быстрой его диссоциацией на  $N_2(X^1\Sigma_g^+) + O(^1S)$ . Однако с квантовыми выходами 0,2 – 0,1 в этой полосе идет фотораспад  $N_2O$  по каналу (4.53) и, возможно, с выходом примерно  $\sim 10^{-3}$  по каналу [24, 289]:



Таким образом, под континуумом, соответствующим переходу в состояние  $2^1\Sigma^+$ , расположен, по крайней мере, еще один, со-



ответствующий состоянию, коррелирующему с  $N_2 (A^3\Sigma_u^+) + O(^3P)$  и, возможно,  $NO (X^2\Pi) + N(^2D)$  (видимо,  $^1\Pi$  или  $^1\Delta$ ), вызывающие преддиссоциацию состояния  $^1\Pi$ , ответственного за поглощение в  $B$ -полосе. В большей части  $C$ -полосы  $\Phi_{O(^1D)}^{N_2O}(\lambda) = 0$  (см. рис. 4.21). При  $\lambda < 125$  нм наблюдается резкий спад  $\Phi_{O(^1S)}^{N_2O}(\lambda)$  при одновременном росте  $\Phi_{N_2(A)}^{N_2O}(\lambda)$  и  $\Phi_{N(^2D)}^{N_2O}(\lambda)$  (см. рис. 4.20, 4.21), который, однако, недостаточен для того, чтобы  $\sum \varphi_i(\lambda) = 1$  ( $i = 51 \div 53$ ). По-видимому, разность  $1 - \sum \varphi_i(\lambda)$  ( $i = 51 \div 53$ ) равна  $\varphi_{48}(\lambda)$ ; по крайней мере, данное равенство приблизительно выполняется при  $\lambda = 123,6$  нм (см. табл. П.1 приложения); это согласуется с континуальным характером  $C$ -полосы.

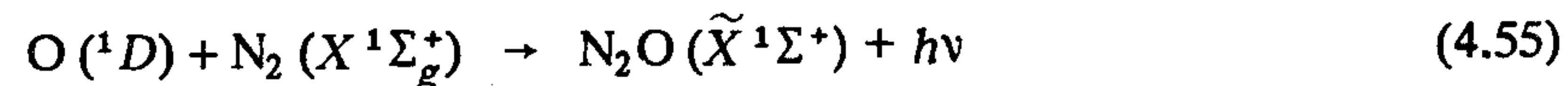
Таким образом, в  $C$ -полосе замечен вклад оптического перехода в состояние, диссоциирующее на  $O(^1D) + N_2 (X^1\Sigma_g^+)$  (см. рис. 4.19). Изменения  $\varphi_i(\lambda)$  имеют, по-видимому, франк-кондонский характер; не исключена возможность, что здесь имеет место и взаимодействие отталкивательных состояний (см. п. 1.2.9).

Наличие в континууме резкой  $D$ -полосы ( $\lambda = 129,2$  нм) не изменяет существенно  $\Phi_{O(^1S)}^{N_2O}(\lambda)$ . Следовательно, это, по всей видимости, ридберговское состояние (см. [141, 183, 399] и сс.) возмущено отталкивательным  $2^1\Sigma^+$  и преддиссоциирует.

$E$ -,  $F$ -,  $K$ -полосы,  $\lambda = 118 \div 102$  нм,  $E = 10,51 \div 12,15$  эВ [5, 24, 104, 289, 310]. Спектр поглощения  $N_2O$  в этой области состоит из нескольких прогрессий полос и полос, имеющих ридберговский характер [26, с. 608; 399]. Ридберговские состояния идентифицированы [235], надежное отнесение валентных состояний отсутствует. К сожалению, бедны (особенно при  $\lambda < 110$  нм) и экспериментальные данные о вероятностях фотораспада  $N_2O$  по энергетически возможным и разрешенным каналам (см. табл. 4.2). Поэтому интерпретация процессов заселения и распада состояний в этой области спектра затруднена. Невозможно без боязни ошибиться и экстраполировать полученные в [5, 104, 289, 310] данные на другие, отличные от использованных в этих работах, условия эксперимента. При  $\lambda < 124$  нм становится заметным фотораспад  $N_2O$  на  $N_2 (B^3\Pi_g) + O(?)$ ;  $\Phi_{N_2(B)}^{N_2O}(\lambda)$  растет примерно линейно с 0 до 0,01 ( $\lambda = 124 \div 110$  нм), далее с увеличением энергии фотона наблюдается рост до  $\Phi_{N_2(B)}^{N_2O}(\lambda) = 0,03$  ( $\lambda = 106$  нм) и спад

до  $\Phi_{N_2(B)}^{N_2O}(\lambda) = 0,01$  ( $\lambda = 104$  нм) [289]. Заметим в заключение, что приведенные в [104] данные о  $\varphi_i(\lambda)$  при  $\lambda \leq 120$  нм, возможно, занижены примерно в 1 ( $\lambda = 120$  нм) – 2 ( $\lambda = 110$  нм) раза из-за необоснованного введения поправки на непостоянство квантового выхода люминесценции салицилата натрия. Во всяком случае, значения  $\Phi_{O(^1S)}^{N_2O}(\lambda)$  при  $\lambda < 120$  нм, полученные в [5, 310] и [104], различаются. Этим, возможно, обусловлено и отличие  $\sum \varphi_i(\lambda)$  ( $i = 51 \div 53$ ) от 1 при  $\lambda = 110 \div 120$  нм (см. рис. 4.21). Данными о фотораспаде  $N_2O$  в спектральной области  $\lambda = 102 \div 96,48$  нм мы не располагаем.

**Рекомбинация с излучением фрагментов  $N_2O$  [66].** Состояния  $N_2O$ , сходящиеся к  $N_2 (X^1\Sigma_g^+) + O(^3P)$ , являются, по-видимому, отталкивательными [141], поэтому фоторекомбинация этих фрагментов может протекать с заметной скоростью только при больших температурах (см. п. 2.2.1). Эксперименты по обнаружению фоторекомбинации  $O(^1D)$  с  $N_2 (X^1\Sigma_g^+)$



окончились неудачей [66]:  $k_{55} < 1,9 \cdot 10^{-18}$  фотон·см<sup>3</sup>/(част.<sup>2</sup>·с). Анализ процессов, протекающих при столкновении  $O(^1D)$  с  $N_2 (X^1\Sigma_g^+)$ , проведенный в [66], показал, что состояния, сходящиеся к этим частицам, вдоль координаты столкновения являются отталкивательными или имеют потенциальный барьер по координате реакции. То же, по-видимому, можно сказать и о состоянии  $2^1\Sigma^+$ , сходящемся к  $O(^1S) + N_2 (X^1\Sigma_g^+)$ .

Никаких экспериментальных данных о процессах столкновения  $NO (X^2\Pi, A^2\Sigma^+, B^2\Pi)$  с  $N(^4S, ^2D, ^2P)$  в литературе нет; сделать какие-либо заключения о механизме и кинетике этих процессов пока не представляется возможным ввиду отсутствия информации о свойствах ППЭ состояний, коррелирующих с ними.

#### 4.6. ДИОКСИД АЗОТА $NO_2$

Свойства возбужденных состояний  $NO_2$  исследованы гораздо хуже, чем молекул, о которых речь шла выше. Это обусловлено особенностями конфигурации основного состояния  $NO_2 (\tilde{X}^2A_1)$ , а именно наличием неспаренного электрона в валентной оболочке. Следствием этого являются малая энергия первых воз-



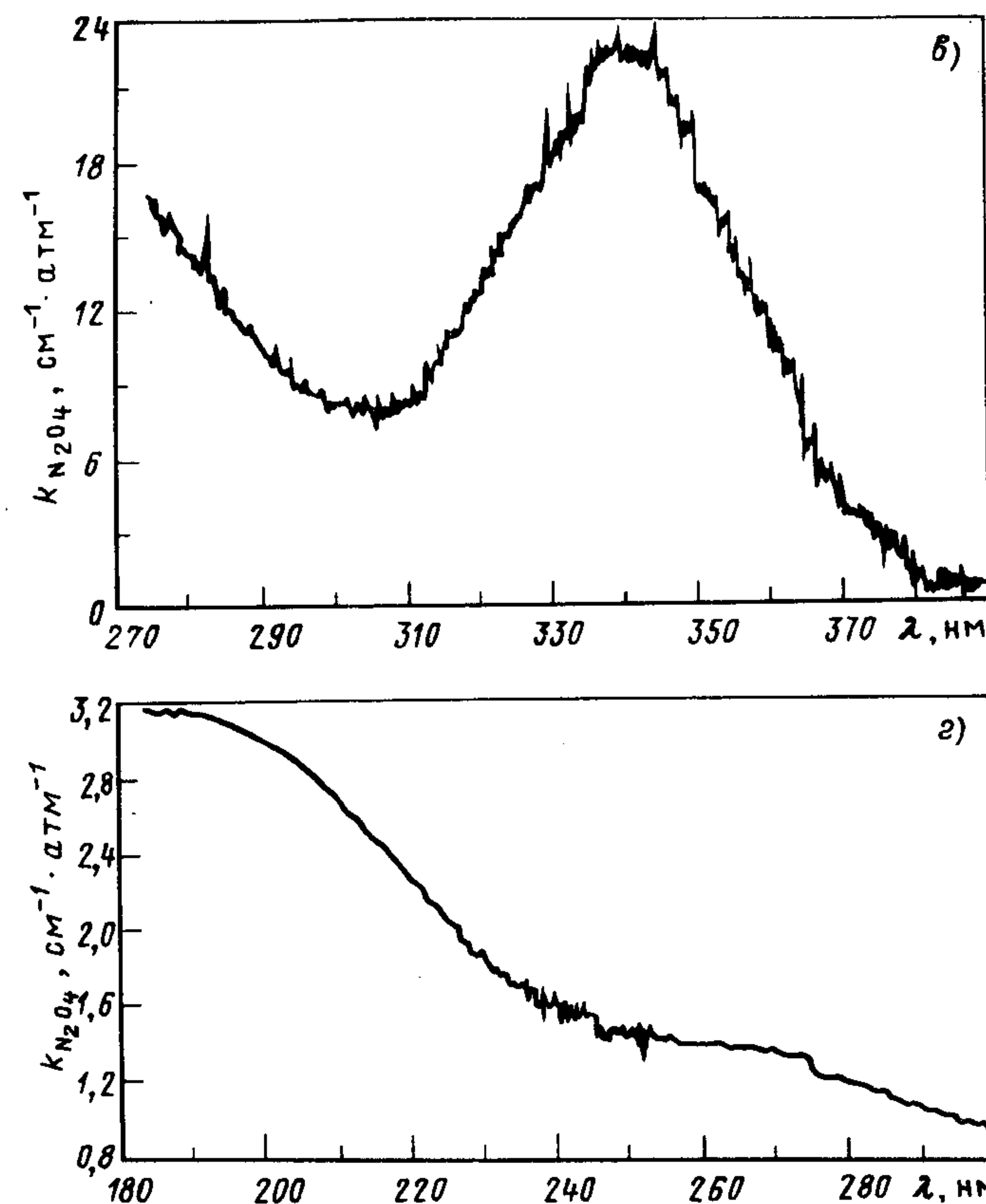
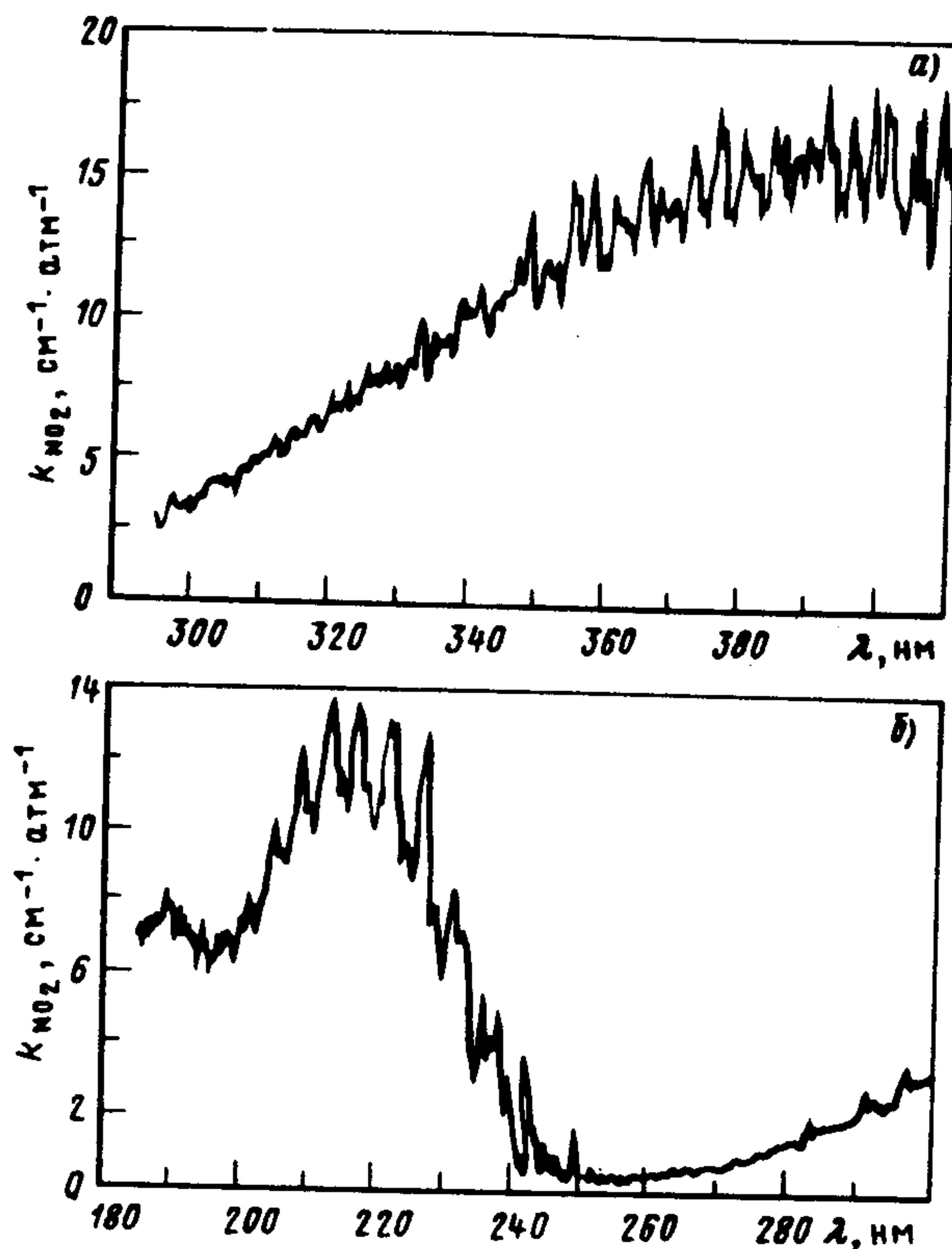


Рис. 4.22. Спектры поглощения  $\text{NO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}_4$  [91]:  
спектральное разрешение  $\Delta\lambda = 0,01$  нм;  $T = 273$  К; концентрации  $\text{NO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}_4$

бужденных состояний  $\text{NO}_2$  и взаимное перекрывание их ППЭ. Неординарность электронной конфигурации основного состояния  $\text{NO}_2$  и отличие геометрии  $\text{NO}_2$  ( $\tilde{X}^2A_1$ ) и  $\text{NO}_2^+$  ( $\tilde{X}^1A_1$ ) приводит к отсутствию ридберговских серий, сходящихся к 1-му потенциалу ионизации  $\text{NO}_2$  (9,78 эВ,  $\lambda = 126,4$  нм [26, с. 517]). Все эти обстоятельства сильно затрудняют расчет даже энергий вертикальных переходов в эти состояния, не говоря уже о расчетах поверхностей потенциальной энергии возбужденных состояний  $\text{NO}_2$  (см. [191] и сс.).

Электронная конфигурация основного состояния  $\text{NO}_2$  ( $\angle \text{NOO} = 134^\circ 15'$ ,  $R_{\text{ON-O}} = 0,1197$  нм) — ...  $(5a_1)^2 (1a_2)^2 2(4b_2)^2 (6a_1) \tilde{X}^2A_1$ . Первые возбужденные состояния  $\text{NO}_2$  образуются переводом

при заданных  $p_{\text{NO}_2} + p_{\text{N}_2\text{O}_4}$  можно рассчитать по формулам, приведенным в [420]

одного из  $6a_1$ - или  $4b_2$ -электронов на возбужденные орбитали; характер последних и отнесение состояний выполнены не для всех полос (см. [26, 191] и сс.).

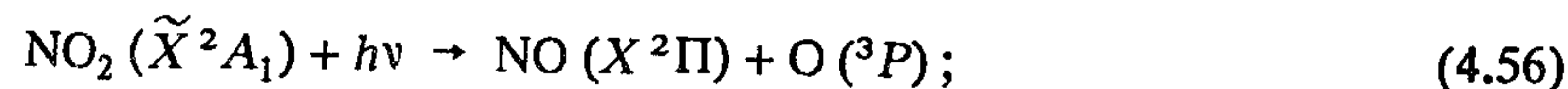
Количественные данные о спектрах поглощения  $\text{NO}_2$  представлены, например, в [48, с. 268; 91, 215, 287, 332]. При их измерении возникают значительные затруднения, связанные с необходимостью учета поглощения димера  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Наиболее точные данные для спектральной области  $\lambda = 250 \div 500$  нм представлены в [215],  $\lambda = 185 \div 420$  нм — в [91] (рис. 4.22). Насколько нам известно, спектр поглощения  $\text{N}_2\text{O}_4$  при  $\lambda < 185$  нм не измерялся; при измерении  $k_{\text{NO}_2}(\lambda)$  коррекция на поглощение  $\text{N}_2\text{O}_4$  вводилась на пяти длинах волн [332]. Поэтому значения  $k_{\text{NO}_2}(\lambda)$ , измеренные



при  $\lambda < 185$  нм, отличаются друг от друга вплоть до 50% [91, 287, 332].

#### 4.6.1. Первичные процессы фотолиза $\text{NO}_2$

Энергетически возможны при  $\lambda > 126,4$  нм 17 каналов фотораспада  $\text{NO}_2$  (табл. 4.3), все они разрешены правилом Вигнера, шесть обнаружено в эксперименте:



по двум (4.56), (4.57) имеются количественные данные.

А-полоса,  $\lambda = 1000 \div 320$  нм,  $E = 1,24 \div 3,87$  эВ и спектральная область  $\lambda = 320 \div 260$  нм,  $E = 3,87 \div 4,77$  эВ (см. [48, с. 268; 188] и сс.). Литература по исследованию процессов фотолиза  $\text{NO}_2$  при энергии фотона, меньшей энергии его диссоциации,  $\lambda > 397,7$  нм, весьма обширна. Измерены времена жизни ривибронных состояний, исследованы их возмущения и т. д. Мы будем рассматривать, главным образом, процессы фотораспада  $\text{NO}_2$ . С некоторыми свойствами состояний  $\tilde{A}^2B_2$ ,  $\tilde{B}^2B_1$ , (см. ниже) при энергии возбуждения, меньшей  $D_0^0(\text{NO}_2)$  (3,11 эВ, см. табл. 4.3), можно познакомиться в п. 1.2.5, 4.6.2, [168, 343] и сс.

В А-полосе поглощения  $\text{NO}_2$  имеют место оптические переходы, по крайней мере в два состояния  $^2B_1$  и  $^2B_2$ , одно из которых ( $\tilde{B}^2B_1$ ) сходится к  $\text{O} (^3P) + \text{NO} (X^2\Pi)$  (в [36, с. 117] приведены ошибочные КПЭ  $\text{NO}_2$ : состояние  $\tilde{A}^2B_2$  коррелирует с  $\text{O} (^1D) + \text{NO} (X^2\Pi)$  [186]). Эти состояния обнаружены и в спектре поглощения, и в спектре флуоресценции  $\text{NO}_2$  (см., например, [168] и сс.). Согласно расчетам, в этой области энергий ( $\sim 1 \div 3,9$  эВ) должны наблюдаться вертикальные переходы и в состояния  $^2A_2$ ,  $^4A_2$ ,  $^4B_2$ , однако при поглощении фотона они запрещены.

Интересны фотохимические процессы в этой области поглощения  $\text{NO}_2$ . Диссоциация  $\text{NO}_2$  становится энергетически возможной при  $\lambda < 397,7$  нм [реакция (4.56)], и в спектре поглоще-

Таблица 4.3. Пороговые значения длин волн каналов фотораспада  $\text{NO}_2$ , энергетически возможных до 9,78 эВ,  $T = 0$  К (по данным [48; с. 268; 75, 80, 118], нм)

Состояния	Состояния O			Состояния $\text{O}_2$	Состояния N		
	$^3P$	$^1D$	$^1S$		$^4S$	$^2D$	$^2P$
$X^2\Pi$	397,7±?	243,9±?	169,7±?	$X^3\Sigma_g^-$	275,2±?	180,0±?	153,4±?
$a^4\Pi$	159,0±?	127,0±?	—	$a^1\Delta_g$	225,9±?	157,6±?	
$A^2\Sigma^+$	144,7±?			$b^1\Sigma_g^+$	201,6±?	145,3±?	
$b^4\Sigma^-$	141,5±?			$c^1\Sigma_u^-$	144,0±?		
$B^2\Pi$	140,8±?			$C^3\Sigma_u^-$	{140,1}		
$C^2\Pi$	129,4±?			$A^3\Sigma_u^+$	139,4±?		
$D^2\Sigma^+$	127,8±?			~	—		

ния при  $\lambda < 397,7$  нм наблюдается диффузность, свидетельствующая о наличии преддиссоциации [168].

Значение  $\Phi_{\text{л}}^{\text{NO}_2}(\lambda) < 1$  при  $T = 293$  К начиная с  $\lambda = 420$  нм. При этих же длинах волн обнаруживается и фотораспад  $\text{NO}_2$ . Фотораспад  $\text{NO}_2$  в допороговой области обусловлен, по-видимому, перераспределением энергии по внутренним степеням свободы молекулы, в том числе перераспределением между колебательными и вращательными степенями свободы [36, с. 176; 188].

Длительное время дискутировался вопрос о возможности отличия  $\Phi_{\text{NO}_2}(\lambda)$  от 1 в области спектра  $\lambda = 398 \div 310$  нм. Полученные в последнее время экспериментальные данные показывают (рис. 4.23), что  $\Phi_{\text{NO}_2}(\lambda) = 1,00 \pm 0,06$  при  $\lambda < 398,7$  нм (см. [48, с. 268; 184, 188] и сс.) вплоть до  $p_M \leq 10^5$  Па ( $M = \text{CO}_2$ ) (данные, полученные в нашей лаборатории А. Б. Алексеевым, А. В. Федоровым и автором). Поглощение в этой области спектра обусловлено главным образом переходом  $^2B_2 \leftarrow \tilde{X}^2A_1$ . Состояние  $^2B_2$  очень быстро преддиссоциирует через состояние  $\tilde{X}^2A_1$ ; при  $h\nu = D_0^0(\text{NO}_2) + 1$  эВ время его жизни сравнимо с периодом антисимметричных валентных колебаний (см. [354] и сс.). Возможен в этой области спектра и переход  $B^2B_1 \leftarrow \tilde{X}^2A_1$ , состояние  $\tilde{B}$  распадается посредством диссоциации и быстрой колебательной преддиссоциации.

В фиолетовом конце обсуждаемой области спектра энергетически возможен фотораспад  $\text{NO}_2$  на  $\text{N} (^4S) + \text{O}_2 (X^3\Sigma_g^-)$  (см.



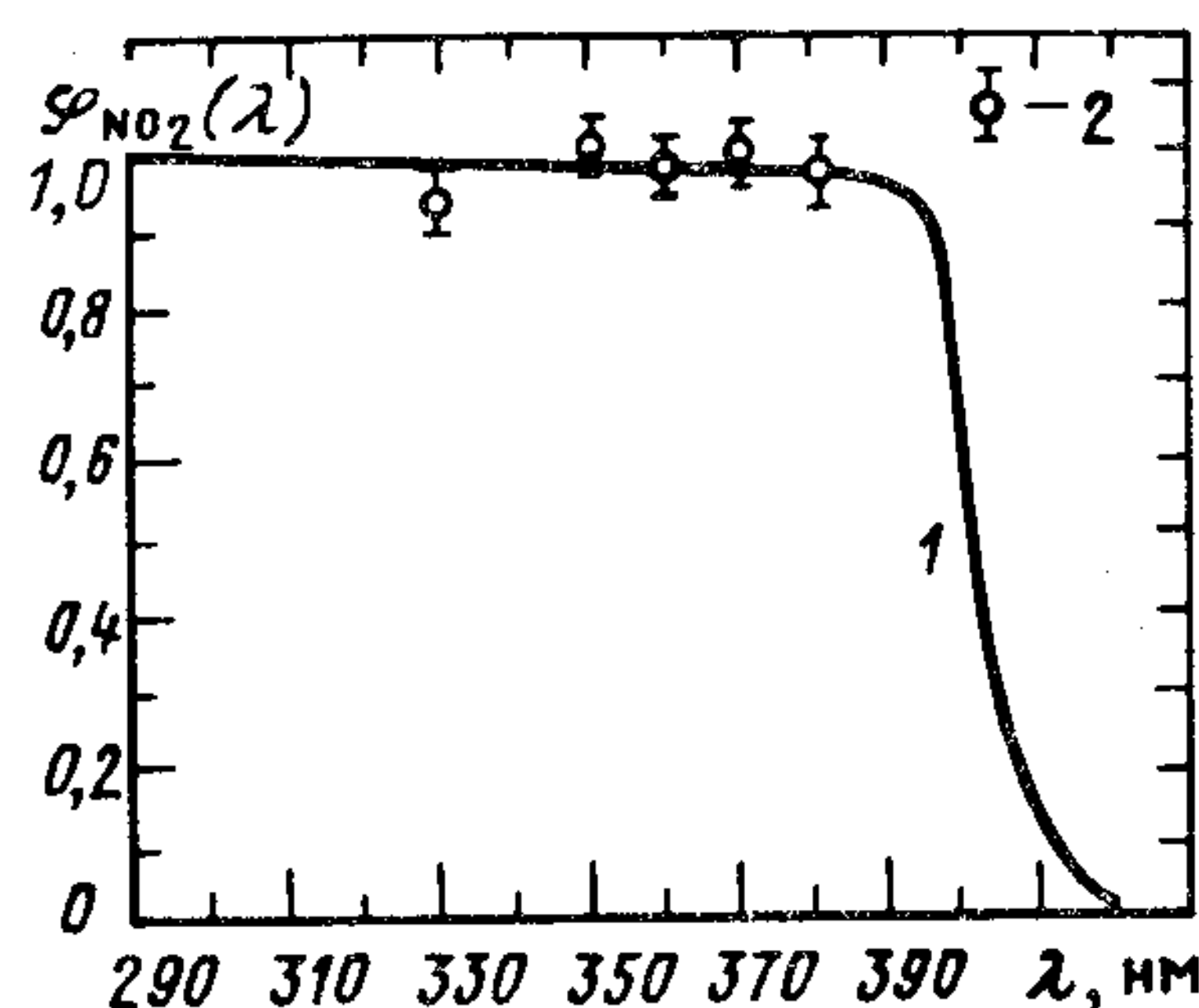


Рис. 4.23. Спектральная зависимость абсолютного квантового выхода образования  $O(^3P)$  при фотолизе  $NO_2$ :  $T = 293$  К; 1 – [188]; 2 – данные, полученные А. Б. Алексеевым, А. В. Федоровым и автором при  $p_{CO_2} < 10^5$  Па (см. п. 4.6.1)

табл. 4.3). Эти продукты фотолиза  $NO_2$  ни здесь, ни при больших энергиях фотона не обнаружены. Видимо, по координатам распада  $NO_2$  на  $O_2 + N$  на поверхностях потенциальной энергии  $NO_2$  имеются барьеры, или вероятность диссоциации и преддиссоциации на  $NO(X) + O(^3P)$  значительно выше (см. аналогичный эффект в  $H_2O$ ).

*В-полоса*,  $\lambda = 258 \div 235$  нм,  $E = 3,88 \div 5,28$  эВ [48, с. 268; 413]. В этой спектральной области расположены полосы, укладывающиеся в колебательные прогрессии. Их диффузность и перекрывание не настолько велики, чтобы препятствовать вращательному анализу, который позволил идентифицировать переход в этой области спектра как  $^2B_2 \leftarrow ^2A_1$  (см. [216] и сс.). Есть ли под этими полосами континуум или другие неразрешенные полосы – неизвестно.

Фотохимия  $NO_2$  в этих полосах очень интересна и тоже неплохо исследована. Измерив уширение вращательных линий, авторы [216] сделали вывод, что время жизни исследованных уровней состояния  $^2B_2$   $\tau_{ж} = (42 \pm 5)$  пс. Степень уширения не зависит от вращательного квантового числа, т. е. преддиссоциация состояния  $^2B_2$  осуществляется вибронным  $^2B_2$ -состоянием. Каков тип симметрии электронной волновой функции этого состояния – неизвестно, поскольку к  $O(^3P) + NO(X^2\Pi)$  сходится несколько вибронных состояний с типом симметрии  $^2B_2$ .

При  $\lambda < 243,8$  нм наблюдается образование  $O(^1D)$  (см. табл П.1 приложения). Количественные данные, представленные в [413], могут быть не вполне достоверными, поскольку авторы не измеряли временную зависимость выхода изобутилового спирта – конечного продукта при фотолизе  $NO_2 + C_4H_{10}$  – от времени фотолиза, хотя фотолиз проводился в течение 6 или 18 ч (см. анализ подобных ошибок в [54]). Механизм фотораспада

$NO_2$  на  $NO(X^2\Pi) + O(^1D)$  неясен. Авторы [413] полагают, что это – колебательная преддиссоциация состояния  $^2B_2$ ; доказательств, что данное  $^2B_2$ -состояние сходится к  $NO(X^2\Pi) + O(^1D)$ , однако, нет.

Дать ответ на вопрос о механизме фотораспада  $NO_2$  на  $NO(X^2\Pi) + O(^1D)$  могут эксперименты по исследованию рекомбинации с излучением фрагментов (см. аналогичные эксперименты для  $N_2O$ , § 4.5 и [66]).

*С-, D-полосы*,  $\lambda = 235 \div 200$  нм и  $200 \div 165$  нм,  $E = 5,28 \div 6,20$  и  $6,20 - 7,51$  эВ [48, с. 268; 70; 351]. Спектр поглощения  $NO_2$  в этой области внешне выглядит как континуум с наложенными на него полосами (*С-полоса*) и континуум (*D-полоса*). Достоверного отнесения полос в спектре поглощения в этой области нет (см. [191] и сс.);  $NO_2$  распадается здесь на  $NO(?) + O(^3P)$  и  $NO(?) + O(^1D)$  [70, 351].

Из-за плохого спектрального разрешения, с которым получены данные о каналах фотораспада  $NO_2$ , и недостоверного отнесения полос поглощения механизм фотораспада  $NO_2$  в этой области спектра установить сложно.

*Е-, F-полосы*,  $\lambda = 165 \div 135$  нм и  $130,5 - 125$  нм,  $E = 7,51 \div 9,18$  и  $9,50 - 9,92$  эВ [48, с. 268; 70, 193, 271, 287].

Поглощение в этих полосах соответствует ридберговским переходам  $6a_1 \rightarrow 3p \sigma (\Sigma_u^+ \leftarrow \tilde{X}^2A_1)$  и  $4b_2 \leftarrow 3s \sigma$  (см. [48, с. 268; 287] и сс.). Достоверные данные о каналах фотораспада имеются только для длинноволновой части *Е-полосы* (см. табл. П.1 приложения). Среди продуктов фотораспада  $NO_2$  имеются  $NO(A^2\Sigma^+, B^2\Pi, C^2\Pi, D^2\Sigma^+)$ . В [23, 287, 293] измерены спектральные зависимости квантового выхода фотолюминесценции  $NO_2$  и фотофрагментов  $NO_2$ . Поскольку квантовые выходы определялись без измерения спектра люминесценции [287] или с плохим спектральным разрешением и являются "наблюдаемыми" [23], полученные данные – весьма приблизительны и не могут дать информацию о спектральных зависимостях абсолютных квантовых выходов фотолюминесценции и различных каналов фотораспада  $NO_2$  (см. § 3.10).

#### 4.6.2. Рекомбинация с излучением фрагментов $NO_2$ [53, 97, 181, 199, 395, 414, 436]

Хемилюминесценция при рекомбинации  $O(^3P)$  с  $NO(X^2\Pi)$  – один из наиболее быстрых и, следовательно, относительно лег-



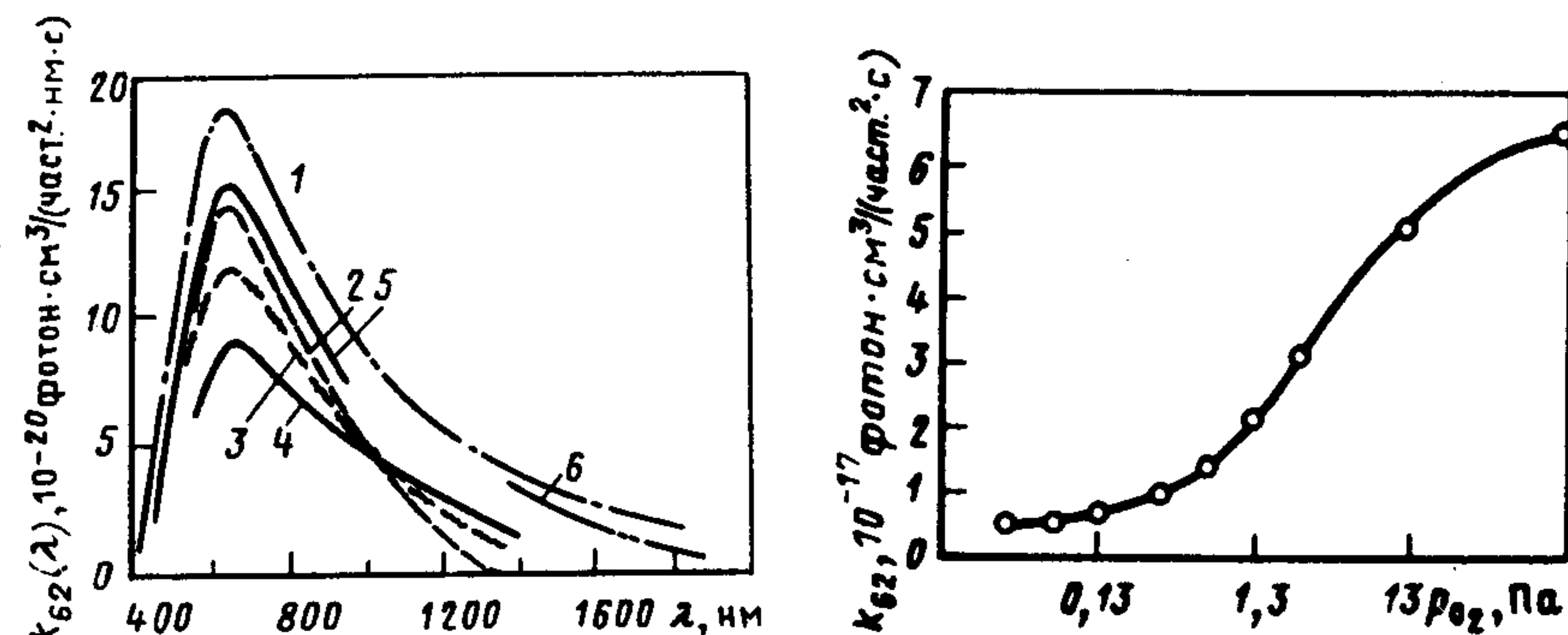


Рис. 4.24. Спектральное распределение константы скорости хемилюминесценции в реакции  $O(^3P) + NO(X^2\Pi) \rightarrow NO_2(\tilde{X}^2A_1) + h\nu$ ;  $T = 293\text{ K}$ ,  $p_M > 1\text{ гПа}$ ,  $M = \text{He}$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $\Delta k/k = 30+50\%$ ; 1 – [414]; 2 – [181]; 3 – [395]; 4 – [436]; 5 – [53]; 6 – [199]

Рис. 4.25. Зависимость константы скорости хемилюминесценции в реакции  $O(^3P) + NO(X^2\Pi) \rightarrow NO_2(\tilde{X}^2A_1) + h\nu$  от давления  $O_2$ ;  $T = 293\text{ K}$  [97] (см. п. 4.6.2)

ко наблюдаемых хемилюминесцентных процессов (см. [65]). Поэтому спектральное распределение константы скорости этой реакции  $k_{62}(\lambda)$  и  $k_{62}(\lambda = 397,8 \div 2000\text{ нм})$  при больших (более 1 гПа) давлениях



измерено во многих работах, эти данные относительно хорошо согласуются друг с другом (рис. 4.24). Кинетика реакции (4.62) при малых давлениях исследована подробно в Большом Бонском Шаре – камере объемом 270 м<sup>3</sup> [97]. Применение этой камеры, имеющей большое отношение объема к площади поверхности, позволило свести к минимуму влияние гетерогенных процессов, которые в более ранних работах этих авторов (см. [97] и сс.) могли искажать получаемые данные.

В этих экспериментах были установлены следующие закономерности.

1. При давлениях, меньших 0,1 Па, хемилюминесценция в реакции  $O(^3P) + NO(X^2\Pi)$  является фоторекомбинацией (обращенные диссоциация или преддиссоциация) (см. пп. 2.2.1, 2.2.2):

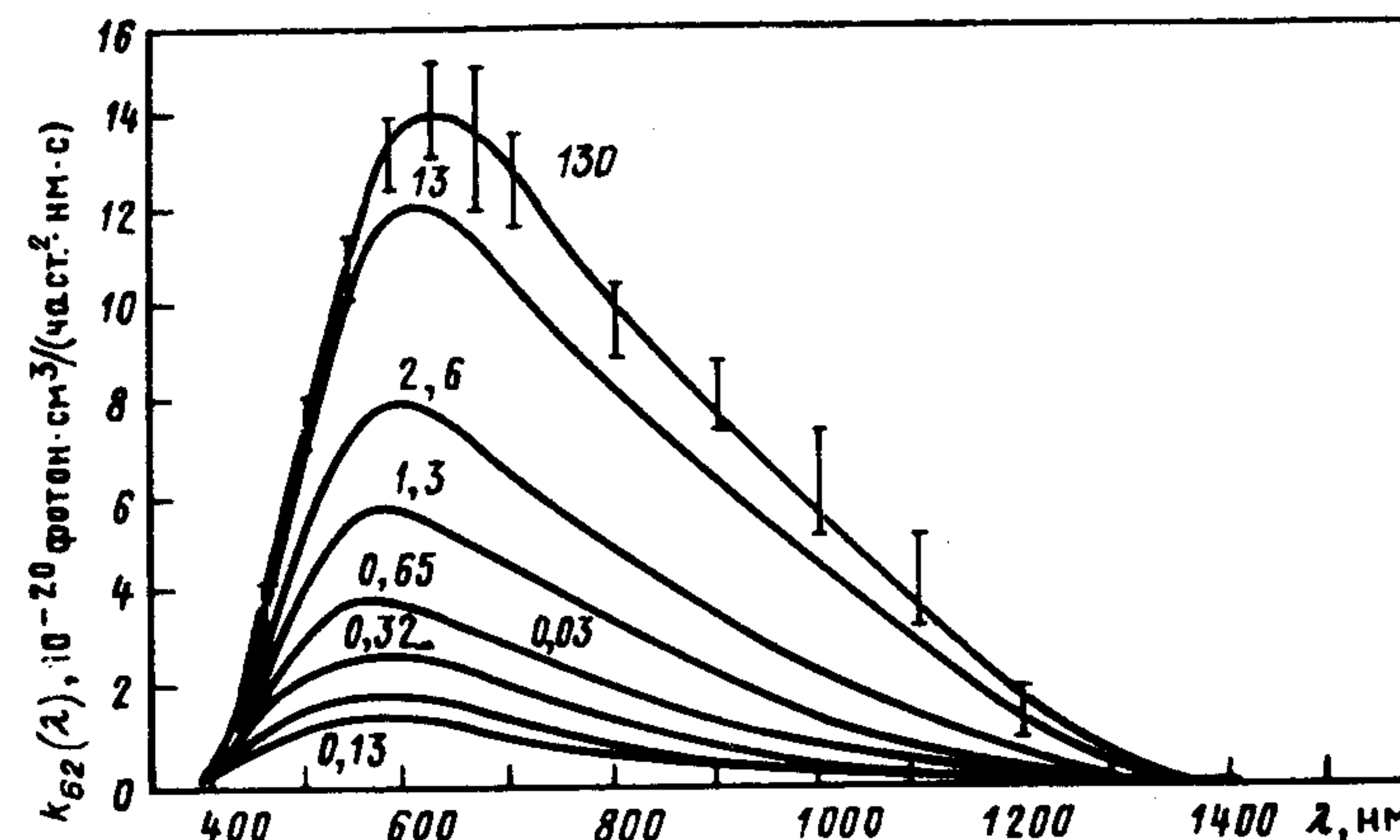


Рис. 4.26. Зависимость спектрального распределения константы скорости хемилюминесценции в реакции  $O(^3P) + NO(X^2\Pi) \rightarrow NO_2(\tilde{X}^2A_1) + h\nu$  от давления  $O_2$ ;  $T = 293\text{ K}$ ; у кривых указано  $p_{O_2}$  в паскалях [97]

2. При повышении давления кинетика хемилюминесценции становится промежуточной между би- и тримолекулярной, что свидетельствует об увеличении вклада трехчастичной рекомбинации с излучением (см. п. 2.2.3); при  $p > 1\text{ гПа}$   $k_{62}$  увеличивается вплоть до постоянного значения, равного, как полагают авторы [97],  $k_{62} = 6,4 \cdot 10^{-17}\text{ фотон}\cdot\text{см}^3/(\text{част}^2\cdot\text{с})$  (измерения в [97] были относительными (см. табл. П.2 приложения). На основании изучения влияния давления на  $k_{62}$  (рис. 4.25) и изменение спектра хемилюминесценции (красного сдвига – рис. 4.26) авторы [97] определили константы скорости элементарных процессов, описывающих механизм реакции (4.62):



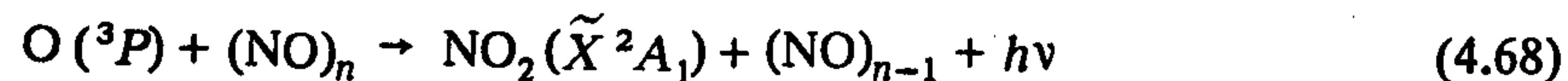
$k_{64} \approx 7 \cdot 10^{-32}\text{ см}^6/\text{с}$  ( $M = O_2$ );  $k_{65} = 2,4 \cdot 10^{-10}\text{ см}^6/\text{с}$  ( $\Delta\nu = 800\text{ см}^{-1}$ );  $k_{66} = 2,4 \cdot 10^{-12}\text{ см}^3/\text{с}$ . Значения  $k_{65}$  и  $k_{66}$  хорошо согласуются со значениями этих констант, полученными при исследовании флуоресценции  $NO_2$  [258]. Ясно, что значения этих констант, да



и сами реакции (4.64) – (4.67), не более чем ориентировочные данные, поскольку механизм колебательно-вращательной релаксации трехатомной молекулы значительно сложнее.

Какое состояние ( $^2B_1$  или  $^2B_2$ ) заселяется в реакциях (4.62), (4.63) и каков детальный механизм этих процессов – до сих пор не ясно. Неясно также, как зависит  $k_{62}$  от рода  $M$ , можно только сказать, что это отличие не превышает 30–40% для  $M = \text{He}, \text{Ar}, \text{N}_2$ .

При взаимодействии  $\text{O} (^3P)$  с кластерами  $\text{NO}$ , образующимися при адиабатическом выпуске монооксида азота, наблюдается очень яркая хемилюминесценция. Константа скорости этой реакции



близка к  $10^{-11}$  фотон·см<sup>3</sup>/(част.<sup>2</sup>·с) (см. [202a] и сс.).

#### 4.7. ОЗОН $\text{O}_3$

Фотопроцессы с участием  $\text{O}_3$  исследуются интенсивно несколько десятилетий, что обусловлено местом этих процессов в атмосферной фотохимии. Обзор работ, посвященных исследованию фотохимии  $\text{O}_3$ , выполненных до 1977 г., имеется в [48, с. 280], поэтому здесь лишь в краткой форме приведем важнейшие результаты работ, выполненных в последние годы, а также надежно установленные факты.

Электронная конфигурация основного состояния  $\text{O}_3$  ( $\angle 0-0-0 = 116^\circ 47'$   $R_{00-0} = 0,12717$  нм [45]) – ...  $(5a_1)^2 (4b_2)^2 (6a_1)^2 (1a_2)^2 \tilde{X}^1A_1$ . Электронные конфигурации большинства возбужденных состояний, в которые наблюдается оптический переход из основного, однозначно не установлены (см. [221] и сс.). Обусловлено это прежде всего тем, что спектр поглощения  $\text{O}_3$  представляет собой континуальные или очень диффузные полосы (рис. 4.27).

Расчеты даже энергий вертикальных переходов в возбужденные состояния  $\text{O}_3$  затруднены, в частности, ввиду чрезвычайно большого их числа. Переходы же в нижние возбужденные состояния с той или иной степенью надежности идентифицированы (см. ниже, рис. 4.28 и [109, 221, 222] и сс.).

Спектр поглощения  $\text{O}_3$  измерялся неоднократно. В полосе Хартли,  $\lambda = 300 \div 200$  нм, он измерен очень точно (в максимуме с погрешностью не выше 2%), при  $\lambda = 800 \div 300$  нм с погрешностью не выше 10% (см. [207]) и сс.). Погрешность измерения спектра

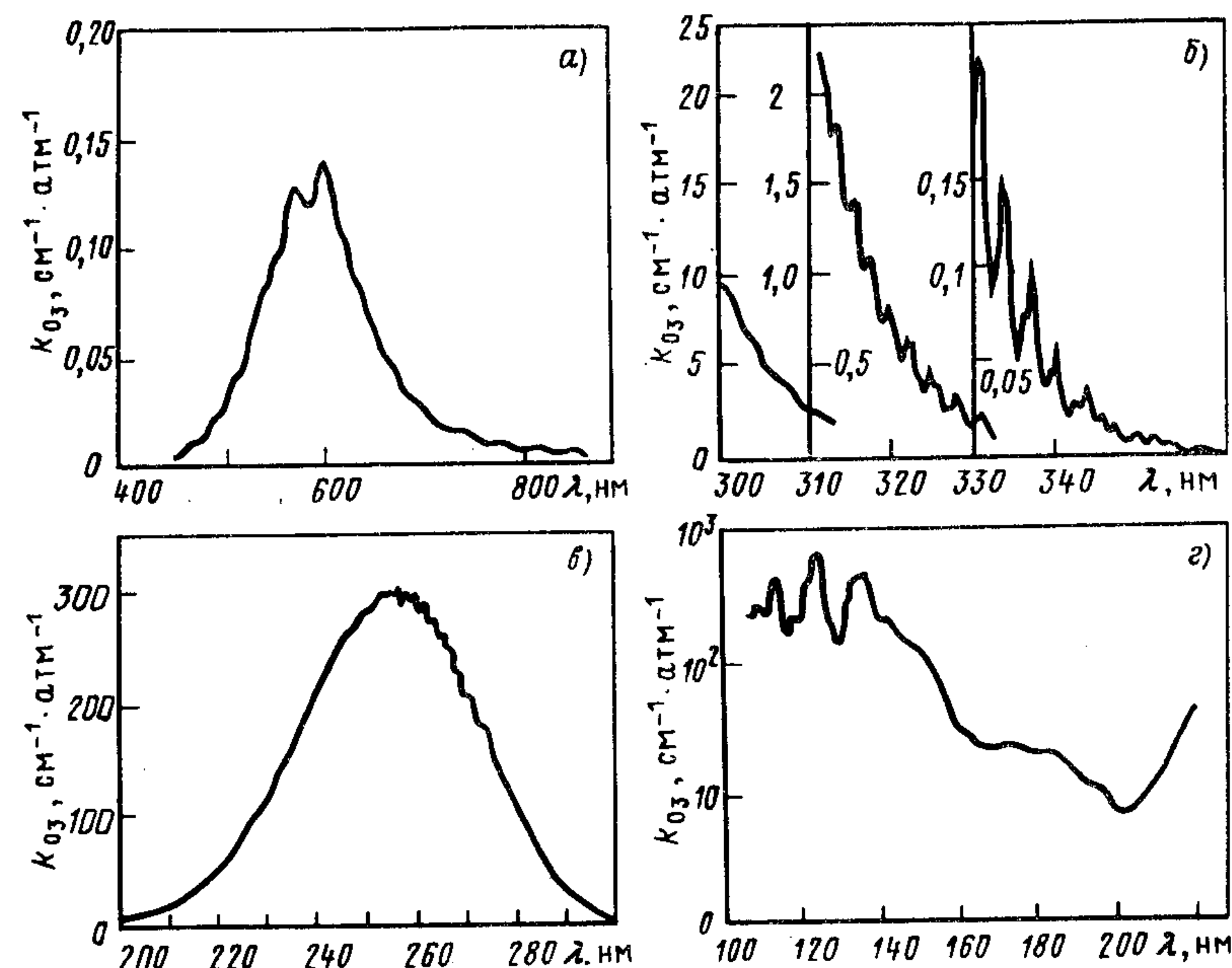


Рис. 4.27. Спектр поглощения  $\text{O}_3$ : спектральное разрешение  $\Delta\lambda = ?$ ;  $T = 273$  К; а, б, в – [207]; з – [400]

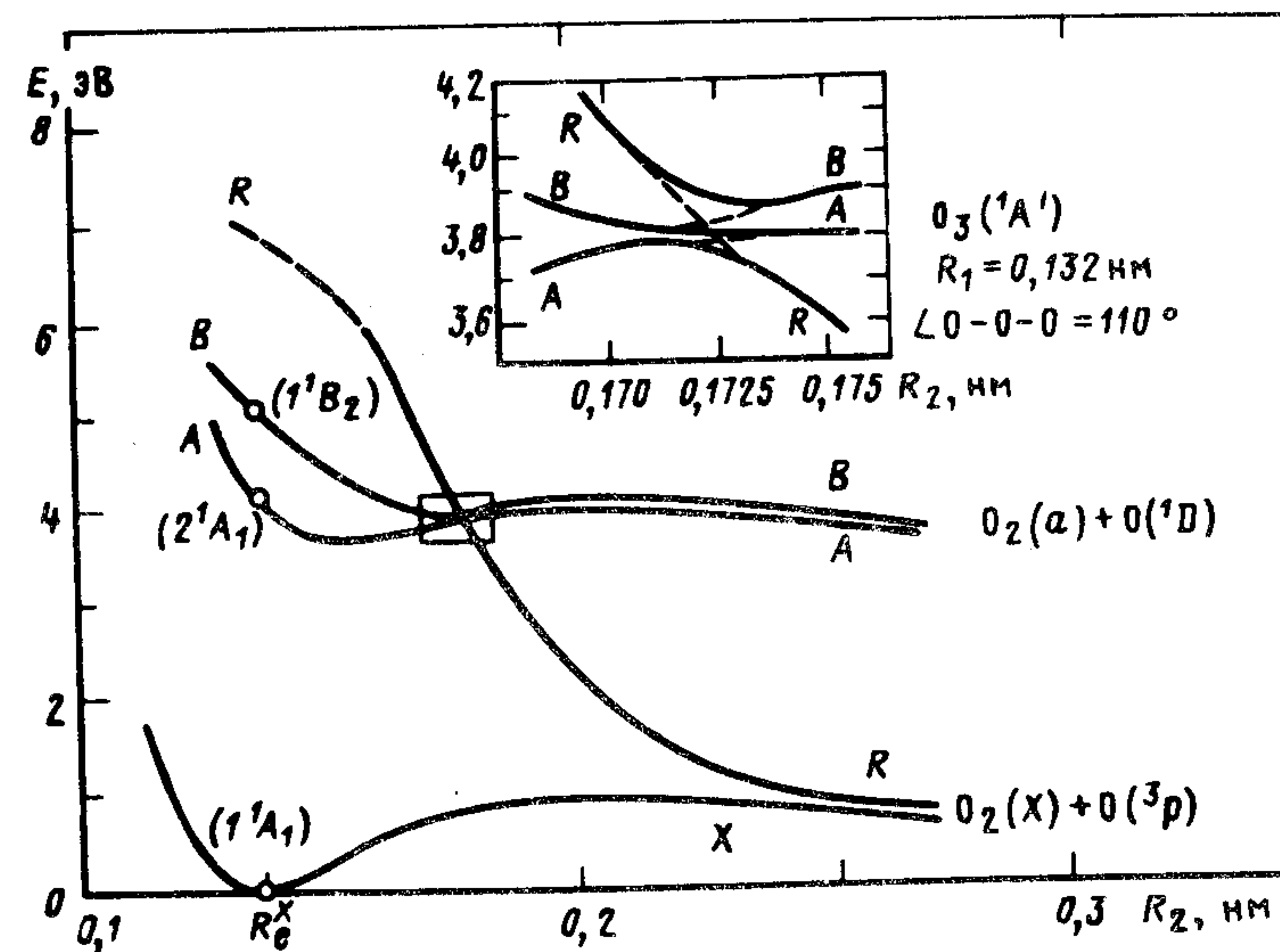


Рис. 4.28. Кривые потенциальной энергии  $\text{O}_3$  [222]



Таблица 4.4. Пороговые длины волн каналов фотораспада  $O_3$ , энергетически

Состояния O	Состояния $O_2$			
	$X^3\Sigma_g^-$	$a^1\Delta_g$	$b^1\Sigma_g^+$	$c^1\Sigma_u^-$
$^3P$	$1180 \pm 16$	$611 \pm 8^*$	$462,6 \pm 7^*$	$240,8 \pm 3^*$
$^1D$	$411 \pm 5^*$	$310 \pm 4$	$266,7 \pm 3$	$174,2 \pm 2$
$^1S$	$237 \pm 3^*$	$199,8 \pm 3$	$180,8 \pm 2$	$132,9 \pm 2$

\* Запрещены правилом Вигнера.

поглощения в ВУФ-области спектра, по-видимому, не выше 20%; об этом свидетельствует сравнение спектров поглощения  $CO_2$  и  $NO_2$ , полученных этими и другими авторами (см. п. 4.4.1, § 4.5).

**Первичные процессы фотолиза  $O_3$ .** Полосы Вульфа,  $\lambda = 1000 \div 700$  нм,  $E = 1,24 \div 1,77$  эВ. Поглощение в этой области спектра обусловлено переходом  $1^3B_2 \leftarrow \tilde{X}^1A_1$  (см. [109, 221] и сс.) и очень слабо. Состояние  $1^3B_2$  является связанным [26, с. 617]. Данными о процессах фотораспада  $O_3$  в этой области мы не располагаем; можно только отметить, что фотораспад  $O_3$  энергетически возможен при  $\lambda < 1180$  нм (табл. 4.4).

Спектральная область  $\lambda = 700 \div 411$  нм,  $E = 1,77 \div 3,02$  эВ [131, 319]. Анализ спектра поглощения и расчет показывают, что поглощение при  $\lambda = 610 \div 550$  нм (полосы Чаппуса) соответствует переходам  $^1B_1, ^1A_2 \leftarrow \tilde{X}$  с небольшой примесью переходов  $^3B_1, ^3A_2 \leftarrow \tilde{X}$  (см. [109] и сс.). Фотораспад  $O_3$  исследовался при  $\lambda = 630 \div 570$  и 532 нм (см. табл. П.1 приложения). На основании этих исследований можно с достаточной степенью достоверности утверждать, что по крайней мере при  $\lambda = 630 \div 530$  нм  $\Phi_{O(^1D)}^{O_3}(\lambda) = 0$ , т.е. имеет место фотораспад  $O_3$  на  $O_2(X^3\Sigma_g^-) + O(^3P)$ . Скорость распада указанных выше состояний неизвестна, поэтому пользоваться величиной  $\Phi_{O(^3P)}^{O_3}(\lambda) = 1$  при давлениях больших, чем указанные в таблице, нельзя.

Спектральная область  $\lambda = 411 \div 300$  нм,  $E = 3,02 \div 4,13$  эВ [48, с. 283; 109]. Фотохимия  $O_3$  в этом интервале длин волн исследована, согласно имеющимся в нашем распоряжении данным, только при  $\lambda = 334$  нм [48, с. 283]. Поглощение в полосах Хаггинса,  $\lambda = 374 \div 300$  нм, обусловлено, по-видимому, перехо-

возможных до 12,56 эВ (по данным [48, с. 282; 75, 79, 80]), нм

Состояния O	Состояния $O_2$		
	$C^3\Delta_u$	$A^3\Sigma_u^+$	$B^3\Sigma_u^-$
$^3P$	$231,7 \pm 3$	$227,9 \pm 2$	$171,7 \pm 2$
$^1D$	$169,4 \pm 2^*$	$167,3 \pm 2^*$	$134,9 \pm 2^*$
$^1S$	$130,1 \pm 2^*$	$128,9 \pm 2^*$	$108,8 \pm 2^*$

дом в синглетное состояние  $^1A_1$  или  $^1B_2$  (см. [109] и сс.). Однако при  $\lambda = 334$  нм, по крайней мере, основным каналом фотораспада  $O_3$  является запрещенный правилом Вигнера распад на  $O(^3P) + O_2(a^1\Delta_g \text{ или } b^1\Sigma_g^+)$ . Вряд ли преддиссоциация синглетного состояния  $O_3$  через триплетное может иметь скорость  $5 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ , как это указано в [109], поэтому пользоваться представленными в табл. П.1 приложения данными можно только при давлениях, не больших, чем указанные в этой таблице. Вероятность распада обсуждаемых синглетных состояний на  $O(^3P) + O_2(X^3\Sigma_g^-)$  (рис. 4.28) гораздо ниже, чем на  $O(^3P) + O_2(a, b)$ .

Полосы Хартли,  $\lambda = 300 \div 220$  нм,  $E = 4,13 \div 5,64$  эВ [48, с. 287; 85, 86, 121, 151, 206, 254, 297]. Исследованию процессов фотораспада  $O_3$  в полосах Хартли посвящено множество работ. Установлено, что поглощение  $O_3$  в этой области спектра обусловлено главным образом переходом в отталкивательное состояние  $^1B_2$ . Возможно, что это состояние при  $h\nu = 4,13 \div 5,0$  эВ,  $\lambda = 300 \div 248$  нм с вероятностью примерно 90% распадается на  $O(^1D) + O_2(a)$ , а с вероятностью примерно 10% – на  $O(^3P) + O_2(?)$  – по-видимому,  $O_2(X)$  (рис. 4.28). Точность и полнота экспериментальных данных, к сожалению, не настолько хороши, чтобы рассчитать парциальные сечения поглощения, соответствующие фотораспаду  $O_3$  на  $O(^3P) + O_2(?)$ . Это обстоятельство затрудняет определение механизма фотораспада  $O_3$  в полосах Хартли. Не исключено, что этот континуум – составной, т.е. наряду с переходом  $^1B_2 \leftarrow \tilde{X}$  здесь осуществляется с конечной вероятностью переход и в другое синглетное состояние.

Фотораспад  $O_3$  на  $O(^1D) + O_2(a)$  наблюдается и при  $\lambda > 310$  нм, т.е. в припороговой области (рис. 4.29). Это, по мнению некото-



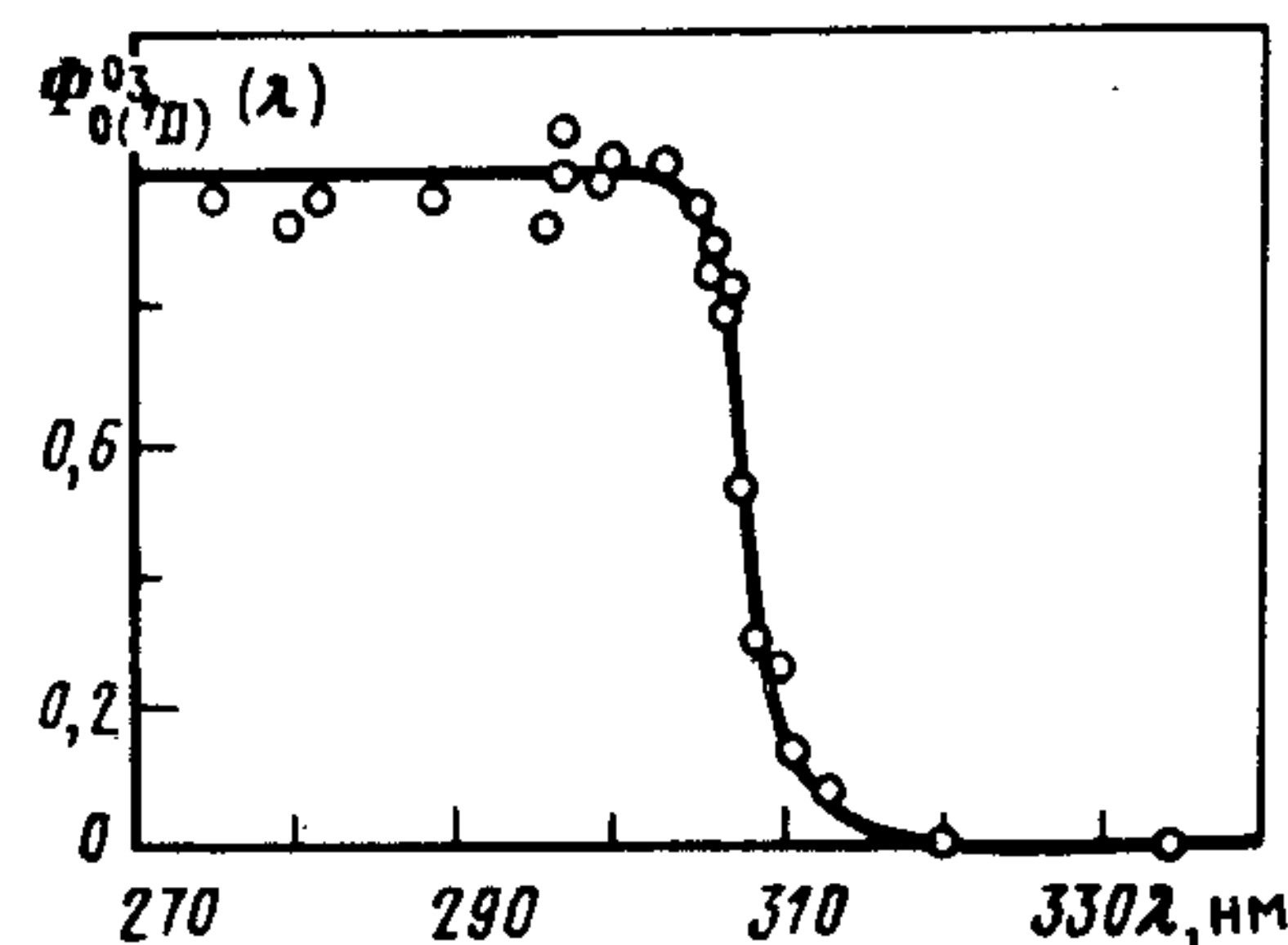
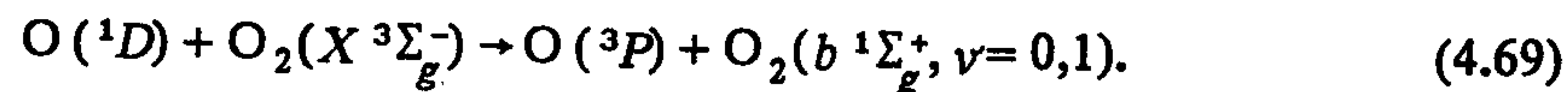


Рис. 4.29. Спектральная зависимость абсолютного квантового выхода образования  $O(^1D)$  при фотолизе  $O_3$ : спектральное разрешение  $\Delta\lambda = 1,6$  нм;  $T = 293$  К [297] (см. § 4.7)

рых авторов, так же, как и при фотолизе  $NO_2$ , связано с перераспределением энергии между колебательными и вращательными степенями свободы (см. [48, с. 31; 283]). При  $\lambda = 280 \div 230$  нм, по-видимому,  $\Phi_{O(^1D)}^{O_3}(\lambda) \neq f(T)$ ,  $T = 200 \div 320$  нм с погрешностью до 5% [254].

Спектральная область  $\lambda = 220 \div 97,8$  нм,  $E = 5,64 \div 12,56$  эВ [286, 396]. Фотораспад  $O_3$  в этой области спектра практически не исследован. Известно, что  $\Phi_{O(^1S)}^{O_3}(\lambda) < 10^{-3}$ ,  $\lambda = 270 \div 170$  нм [286]. При фотолизе  $O_3$  лазерным излучением ( $\lambda = 157$  нм) обнаружено отличие  $\Phi_{O(^1S)}^{O_3}(\lambda)$  от 1:  $\Phi_{O(^1S)}^{O_3}(\lambda) = 1,5 \pm 0,3$ ;  $\Phi_{O(^1D)}^{O_3}(\lambda) / \Phi_{O(^1S)}^{O_3}(\lambda) = 0,71 \pm 0,29$  [396]; это обусловлено, как считают авторы, фотораспадом  $O_3$  на 3 O. Не исключено, что в этих экспериментах имели место многоступенчатые процессы; зависимость  $\Phi_{O(^1S)}^{O_3}(\lambda)$  от энергии лазерного импульса авторами не исследовалась.

**Рекомбинация с излучением фрагментов  $O_3$ .** Эти процессы не исследованы. Установлено только, что при столкновении  $O(^1D)$  с  $O_2(X^3\Sigma_g^-)$  осуществляется почти резонансный перенос энергии (см. [94] и сс.):



Имеет ли при этом место излучение  $O_3^*$  — неизвестно. Предсказать механизм и кинетику хемилюминесценции при рекомбинации  $O(^3P)$  с  $O_2$  пока невозможно из-за отсутствия необходимых сведений о свойствах возбужденных состояний  $O_3$ . Рекомбинация  $O(^3P)$  с  $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ , по-видимому, с подавляющей вероятностью идет как темновая. Во всяком случае, нет никаких сведений о том, что в многочисленных экспериментах по иссле-

дованию реакций  $O(^3P)$  друг с другом и с другими частицами, проходящих в присутствии  $O_2$ , подобные процессы были обнаружены.

#### 4.8. ДИОКСИД СЕРЫ $SO_2$

Фотопроцессы в  $SO_2$  сложны, и это обусловлено прежде всего большой плотностью возбужденных состояний  $SO_2$ , сходящихся только при  $E < I_p$  (12,305 эВ,  $\lambda = 100,75$  нм [394]) к 10 пределам диссоциации на  $O + SO$  и 19 на  $S + O_2$  (табл. 4.5). Все это затрудняет даже расчет энергий вертикальных переходов в данные состояния (см. [248, 273] и сс.).

Электронная конфигурация основного состояния  $SO_2$  ( $\angle SOO = 118^\circ 5'$ ,  $R_{OS-O} = 0,1431$  нм [45]) — ...  $(6a_1)^2 (2b_1)^2 (7a_1)^2 (4b_2)^2 (5b_2)^2 (1a_2)^2 (8a_1)^2 \tilde{X}^1A_1$ . Переходы вплоть до  $I_p$  обусловлены, по-видимому, переводом одного из  $8a_1$ - или  $1a_2$ -электронов на валентные ( $1a_2 \rightarrow 3b_1$ ,  $1^3B_2 \leftarrow X$  и т. д.) и ридберговские орбитали (см. ниже и рис. 4.30). Отнесение всех полос поглощения  $SO_2$  еще не произведено.

Спектры поглощения  $SO_2$  измерялись многократно; согласуются они относительно неплохо. В спектральной области  $\lambda = 120 \div 106$  нм погрешность их не выше 20%.

Таблица 4.5. Пороговые длины волн каналов фотораспада  $SO_2$ , энергетически возможных до 12,34 эВ, нм (по данным [75, 79, 80, 272])

Состояния O	Состояния SO						
	$X^3\Sigma^-$	$a^1\Delta$	$b^1\Sigma^+$	$A^3\Pi$	$B^3\Sigma^-$		
$^3P$	$219,2 \pm 0,5$	$192,4 \pm ?^*$	$178,2 \pm 0,3^*$	$119,2 \pm 0,2$	$114,6 \pm 0,2$		
$^1D$	$162,6 \pm 0,3^*$	$147,4 \pm ?$	$138,9 \pm 0,3$				
$^1S$	$125,9 \pm 0,3^*$	$116,6 \pm ?$	$111,2 \pm 0,2$				
Состояния S	Состояния O <sub>2</sub>						
	$X^3\Sigma_g^-$	$a^1\Delta_g$	$b^1\Sigma_g^+$	$c^1\Sigma_g^-$	$C^3\Delta_u$	$A^3\Sigma_u^+$	$B^3\Sigma_u^-$
$^3P$	$244 \pm 6$	$204,9 \pm 5^*$	$184,8 \pm 4^*$	$135,2 \pm 3^*$	$132 \pm 3$	$131 \pm 3$	$110 \pm 3$
$^1D$	$199,5 \pm 5^*$	$172,3 \pm 4$	$158,4 \pm 4$	$120,2 \pm 3$	$118, \pm 3$	$117 \pm 3$	
$^1S$	$158,5 \pm 4^*$	$140,8 \pm 3$	$131,1 \pm 3$	$104 \pm 3$	$102,3 \pm 3$	$101,5 \pm 3$	

\* Запрещены правилом Вигнера.

\* Запрещены правилом Вигнера.



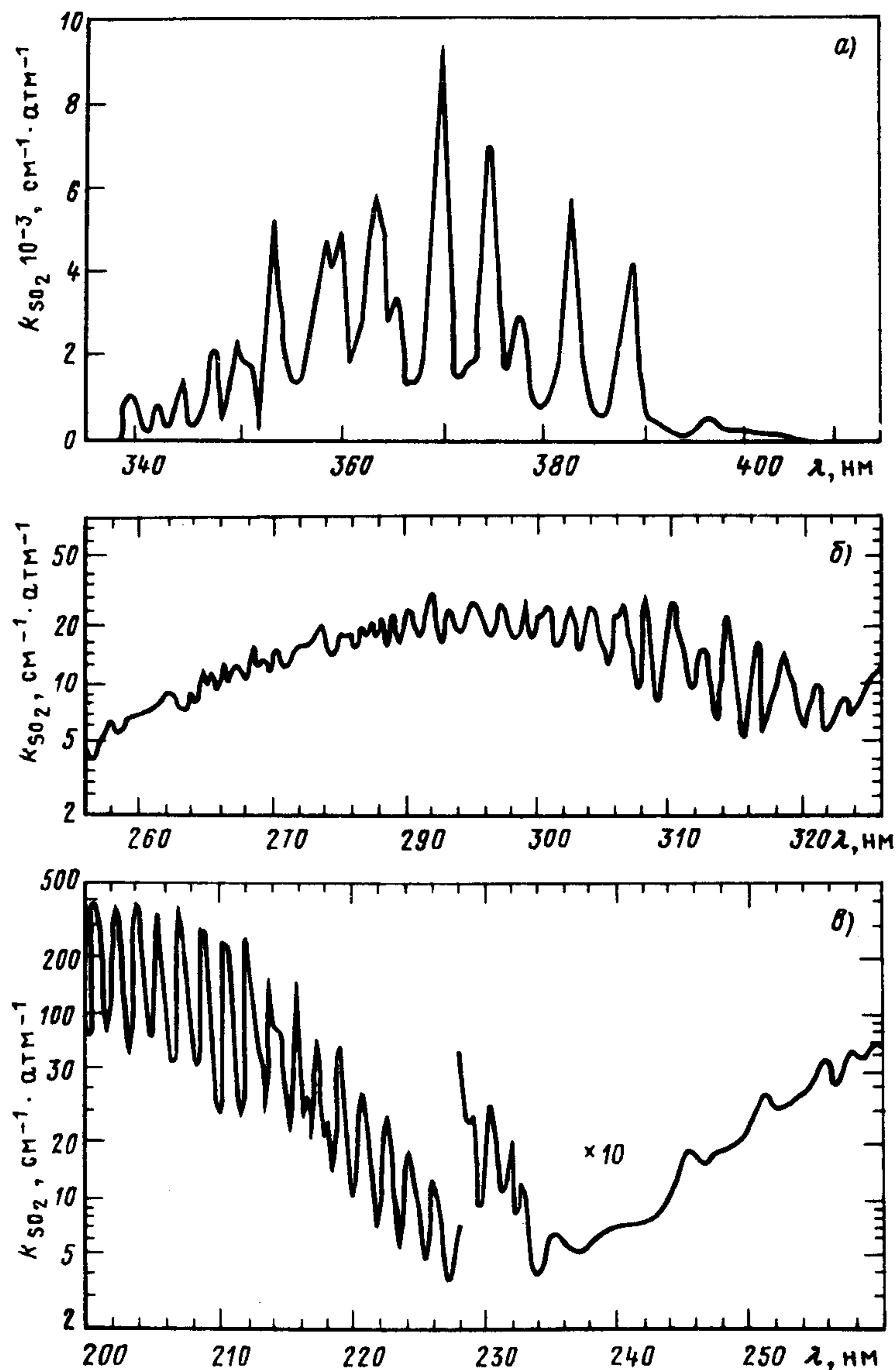
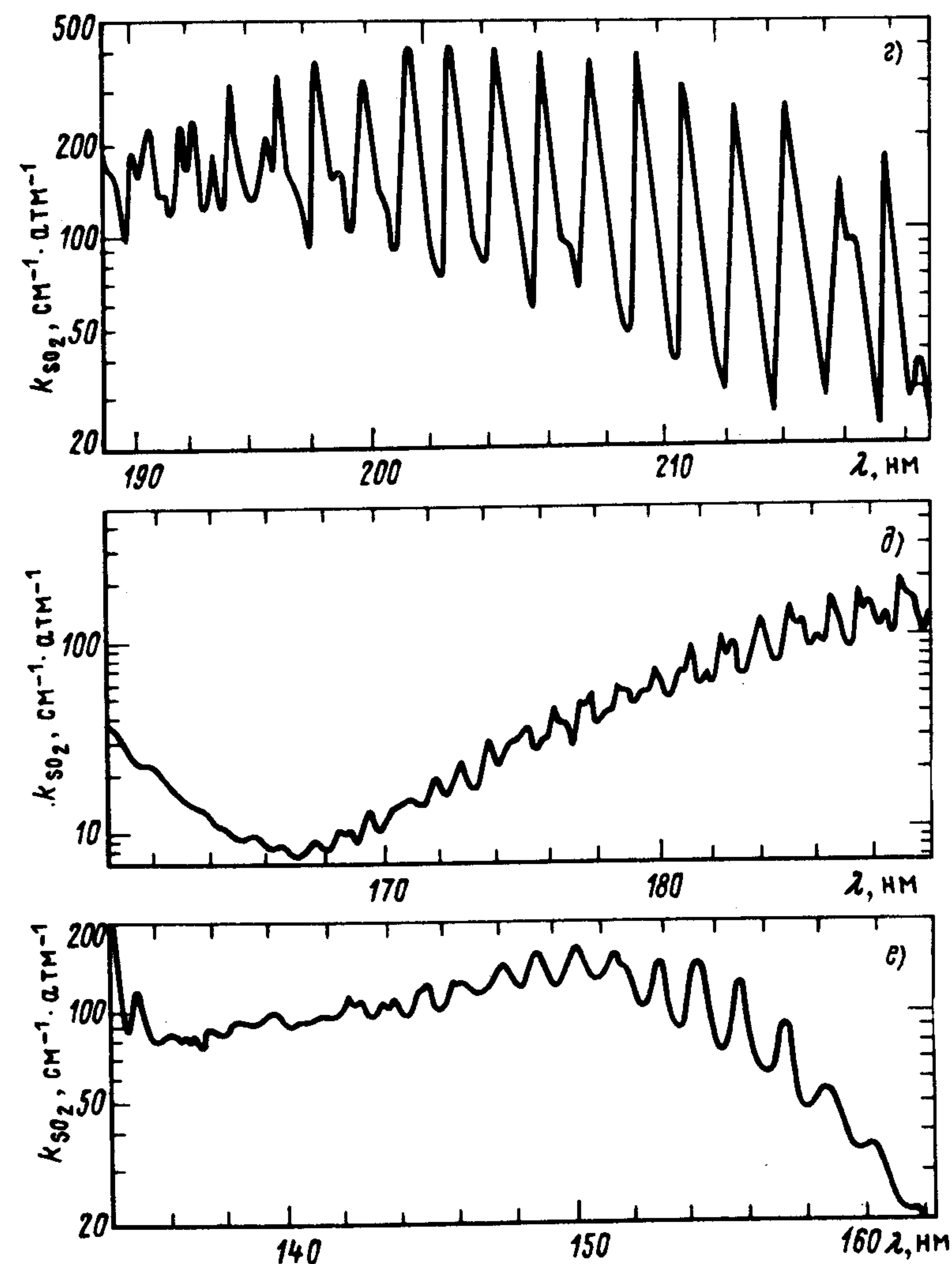


Рис. 4.30. Спектр поглощения  $\text{SO}_2$ :  
 спектральное разрешение  $\Delta\lambda = ?$  (а), 0,1 нм (б–е), 0,2 нм (ж–з);  $T = 293$  К  
 парциальные сечения поглощения, соответствующие люминесценции  $\text{SO}_2$  и  
 1, 800 – 190 нм – 2, 800 – 300 нм – 3 (см. § 4.8)



(а, ж–з), 273 К (б–е); а – (см. [48, с. 291] и сс.); б, в – [428]; г–е – [202]; ж–з – [394];  
 продуктов фотолиза  $\text{SO}_2$  в спектральной области  $\lambda = 800 + 190$  нм и  $800 - 300$  нм –



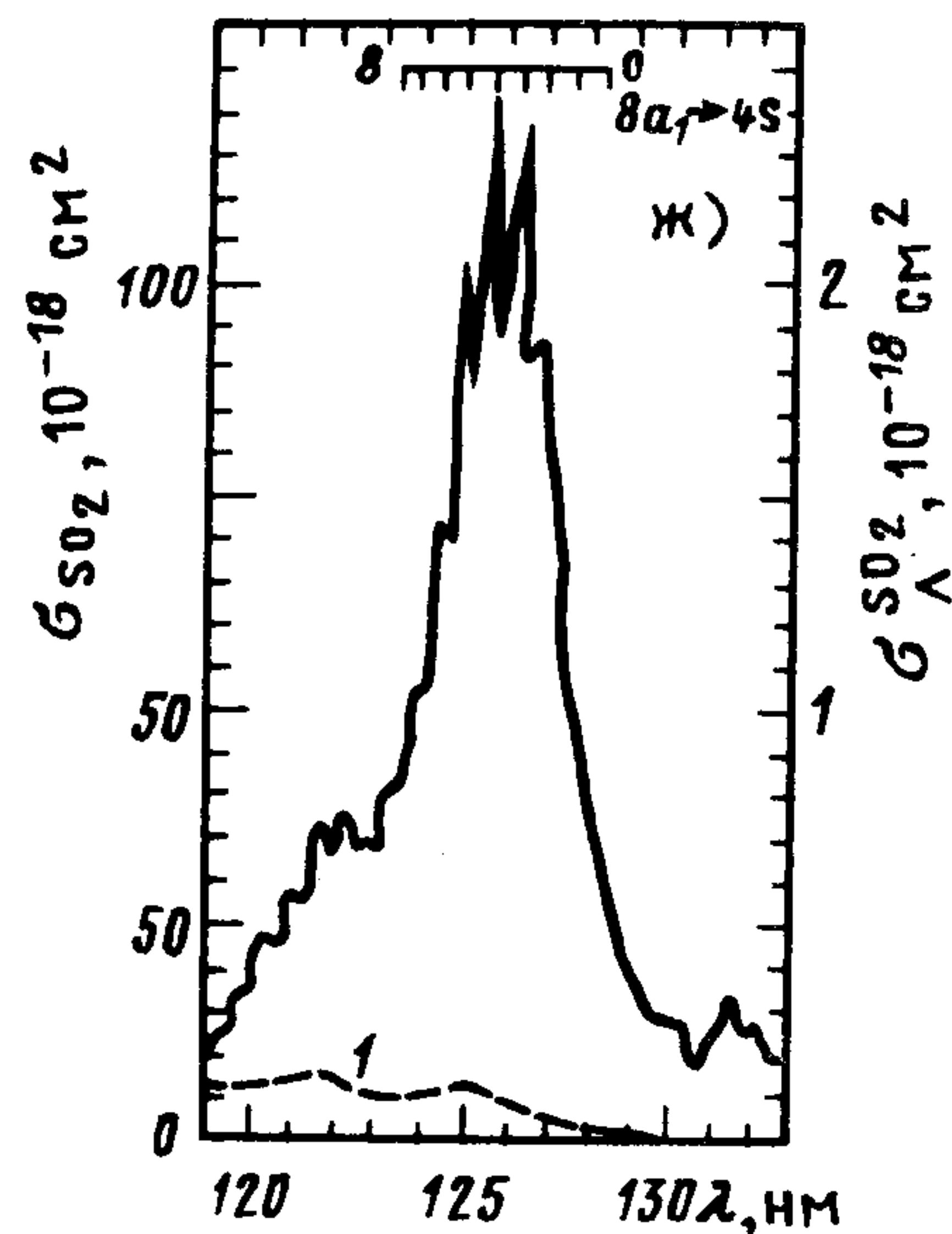


Рис. 4.30

Первичные процессы фотолиза  $\text{SO}_2$ . Количественная информация о первичных процессах фотолиза  $\text{SO}_2$  очень бедна, противоречива и часто недостоверна. Процессы фотораспада на количественном уровне практически не исследованы; литература о фотолюминесценции  $\text{SO}_2$  весьма обширна, но данных о  $\Phi_{\text{л}}^{\text{SO}_2}(\lambda)$  очень мало.

$\alpha$ -Полоса,  $\lambda = 390 \div 340$  нм,  $E = 3,18 \div 3,65$  эВ; А-, В-полосы,  $\lambda = 340 \div 260$  нм,  $E = 3,65 \div 4,77$  эВ [48, с. 291, 383]. Фотопроцессы в этой области спектра очень сложны, интересны и интенсивно исследуются. Поглощение в  $\alpha$ -полосе обусловлено переходами в триплетные  $^3B_1$  и, в меньшей степени,  $^3A_2$ -состояния. Существуют разногласия относительно механизма деградации энергии возбуждения этих состояний; не исключена возможность, что в этих процессах участвует и основное состояние. Наиболее вероятным каналом распада состояния  $^3B_1$  является фосфоресценция  $\tilde{a}^3B_1 \rightarrow \tilde{X}^1A_1$ ,  $\tau_{\text{рад}}^a = 8,1$  мс (см. [48, с. 291] и сс.).

Переходы в А-, В-полосах  $\tilde{A}^1A_2 \leftarrow \tilde{X}$  и  $\tilde{B}^1B_1 \leftarrow \tilde{X}$  (первый из них разрешен за счет вибронного взаимодействия, см. п. 1.2.3) сопровождаются люминесценцией; время жизни для разных ровибронных состояний меняется от единиц до сотен микросекунд, что обусловлено сложным "замешиванием" ровибронных состояний  $^1B_1$  и  $^1A_2$ ,  $^1B_2$  и  $\tilde{X}^1A_1$  и т. п. В любом случае время жизни этих состояний значительно больше, чем рассчитанное по спектру поглощения этой полосы, что является следствием описанных выше возмущений (см. п. 1.2.7). Абсолютный квантовый выход люминесценции в  $\alpha$ -, А- и В-полосах должен быть, по видимому, равен 1 (см. пп. 1.2.5, 1.2.7, [48, с. 291; 44, с. 54] и сс.).

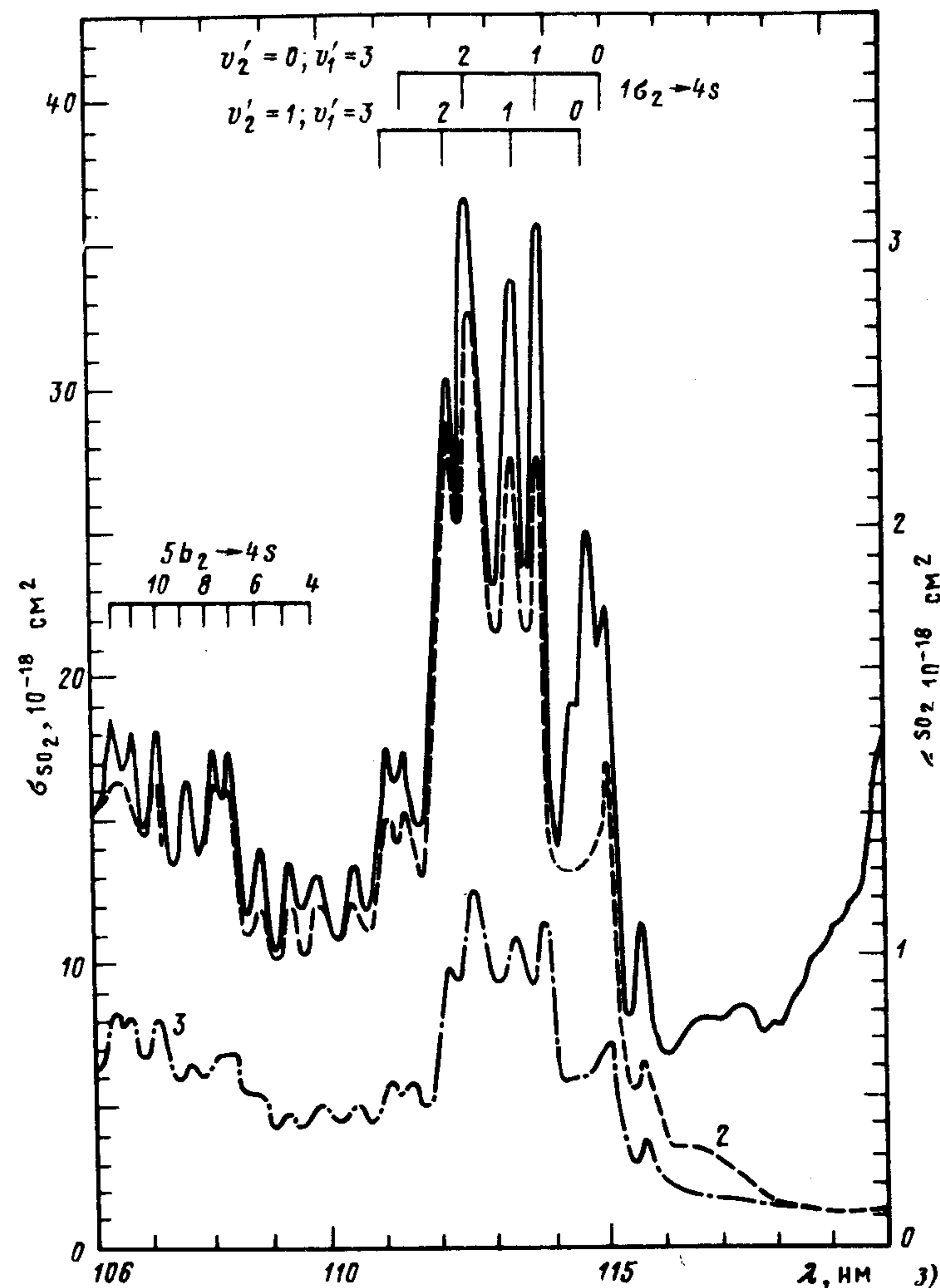


Рис. 4.30

Более подробно описание этих процессов можно найти, например, в [48, с. 291; 281, 383].

С-полоса,  $\lambda = 235 \div 180$  нм,  $E = 5,27 \div 6,89$  эВ [48, с. 291; 256]. Вибронное взаимодействие состояний  $\tilde{C}^1B_2$  и  $\tilde{X}^1A_1$  приводит к процессам биения люминесценции (см. п. 1.2.7, [44, с. 54, 248]), однако до порога фотораспада (см. табл. 4.5)  $\Phi_{\text{л}}^{\text{SO}_2}(\lambda) = 1$ .

Достоверные данные в виде  $\Phi_{\text{л}}^{\text{SO}_2}(\lambda)$  в широкой области спектра отсутствуют; при  $\lambda < 215$  нм  $\Phi_{\text{л}}^{\text{SO}_2}(\lambda) < 0,1$  (см. [48, с. 291; 256] и



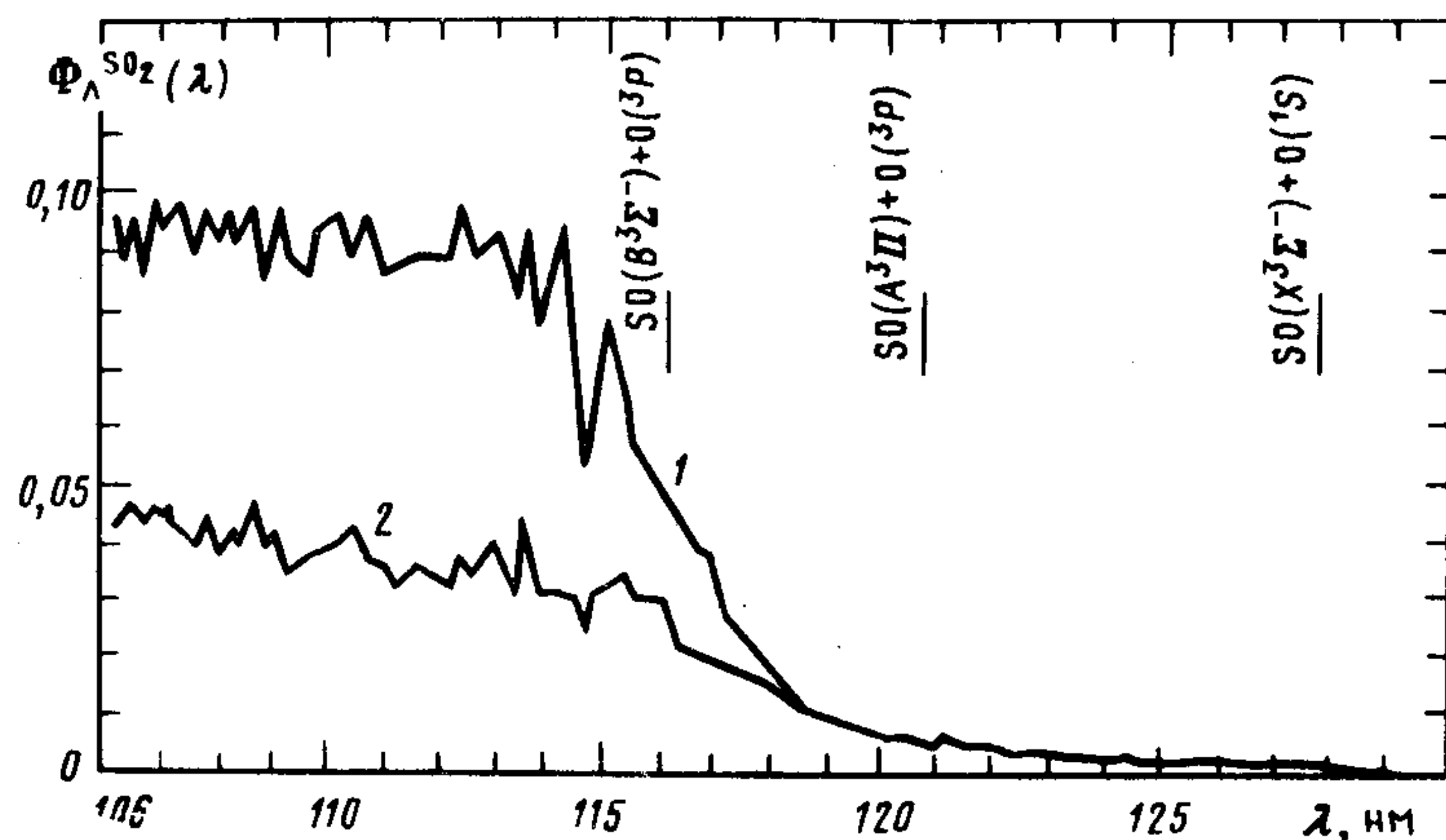


Рис. 4.31. Спектральные зависимости абсолютных квантовых выходов хемилюминесценции  $\text{SO}_2$  и продуктов фотолиза  $\text{SO}_2$  в спектральной области  $\lambda = 800 \div 190$  нм (1) и  $800 - 300$  нм (2): спектральное разрешение  $\Delta\lambda = 0,2$  нм;  $T = 293$  К [394] (см. § 3.11, 4.1, 4.8)

сс.). Состояние  $\tilde{C}$  – связанное, скорость его преддиссоциации относительно невелика (но неизвестна, см. [256] и сс.). Если только оно определяет поглощение в этой полосе, то при относительно малых (но неизвестных) давлениях  $\varphi_{\text{SO}_2}(\lambda) > 0,9$ ,  $\lambda < 215$  нм. В противном случае это может быть и не так (см. п. 1.2.9). Количественные исследования процессов фотораспада  $\text{SO}_2$  в этой области спектра, насколько нам известно, не производились.

Спектральная область  $\lambda = 180 \div 100,47$  нм,  $E = 6,89 \div \pm 12,34$  эВ [273, 394]. Отнесение некоторых полос в спектре поглощения  $\text{SO}_2$  приведено на рис. 4.30. Точные количественные данные о первичных процессах фотолиза  $\text{SO}_2$  отсутствуют. В [394] исследована спектральная зависимость наблюдаемого квантового выхода люминесценции  $\text{SO}_2$  и продуктов фотолиза  $\text{SO}_2$  [см. (1.1), (3.11), (4.4),  $\lambda = 800 \div 190$  нм и  $800 - 300$  нм, рис. 4.30, 4.31]. Поскольку спектры излучения авторами не измерялись, а частицы с большим  $\tau_{\text{ж}}$  (см. табл. 4.5) дезактивировались или диффундировали из зоны наблюдения, на основании этих данных нельзя сделать какие-либо точные количественные выводы о каналах фотораспада  $\text{SO}_2$  (см. § 3.11, 4.1).

Среди продуктов фотолиза  $\text{SO}_2$  в этой области спектра, по-видимому, есть  $\text{SO}(A^3\Pi, B^3\Sigma^-)$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{SO}_2^*$ ; часть из них, возможно,

образуется в хемилюминесцентных реакциях (см. [48, с. 291; 272, 394] и сс.).

Рекомбинация с излучением фрагментов  $\text{SO}_2$  [217, 273]. Непрямые сведения о рекомбинации с излучением  $\text{SO}(X^3\Sigma^-) + \text{O}(^3P)$  имеются в [217, 273]. Поскольку кинематические исследования в этих работах не производились, утверждать, что этот процесс имеет место, пока нельзя. Отсутствие данных о КПЭ  $\text{SO}_2$  не дает возможности предсказать механизм и кинетику рекомбинации с излучением фрагментов  $\text{SO}_2$ .

#### 4.9. КАРБОНИЛСУЛЬФИД OCS

Электронная конфигурация основного электронного состояния OCS – ( $\angle \text{OCS} = 180^\circ$ ,  $R_{\text{SC-O}} = 0,11543$  нм,  $R_{\text{OC-S}} = 0,15628$  нм [45] – ...  $(6\sigma)^2 (7\sigma)^2 (8\sigma)^2 (9\sigma)^2 (2\pi)^4 (3\pi)^4 \tilde{X}^1\Sigma^+$ . Согласно расчетам, поглощение OCS при  $h\nu < I_p$  (11,18 эВ,  $\lambda = 110,89$  нм [80]) обусловлено переходами одного из 3 п-, 4 п- или 9  $\sigma$ -электронов на валентные 4 п-, 10  $\sigma$ - или ридберговские орбитали (см. ниже и рис. 4.32). Спектры поглощения OCS измерялись многократно. При  $\lambda = 165 \div 111$  нм спектр сильно зависит от спектрального разрешения, по крайней мере вплоть до 0,2 нм (см. [48, с. 256] и рис. 4.32).

Первичные процессы фотолиза OCS. Пороговые длины волны процессов фотораспада OCS, энергетически возможных при  $h\nu < I_p$ , приведены в табл. 4.6.

А-полоса поглощения,  $\lambda = 255 \div 200$  нм,  $E = 4,86 \div 6,20$  эВ [48, с. 259; 118, 358, 374, 417]. Характер перехода в этой полосе однозначно не установлен. Согласно расчетам, в ней имеет место переход  $3\pi \rightarrow 4\pi$  ( $^1\Delta \leftarrow \tilde{X}^1\Sigma^+$  в линейной конфигурации, см. [280] и сс.). Спектр поглощения в А-полосе выглядит как континуум гауссовой формы с наложенными на него слабыми полосами. Таким образом, в этой полосе имеют место или два перехода в отталкивательное и связанное состояния, или переход в отталкивательное состояние. В последнем случае наличие структуры обусловлено возбуждением в процессе диссоциации колебаний OCS, отличных от антисимметричных валентных (см. п. 1.2.9). Однозначно до сих пор не установлено, равен ли единице абсолютный квантовый выход фотораспада OCS в этой области спектра (см. табл. П.1 приложения). Если  $\varphi_{\text{OCS}}(\lambda) < 1$ , то в этой области спектра осуществляются переходы в отталкивательное и связанное состояния, причем последнее рас-



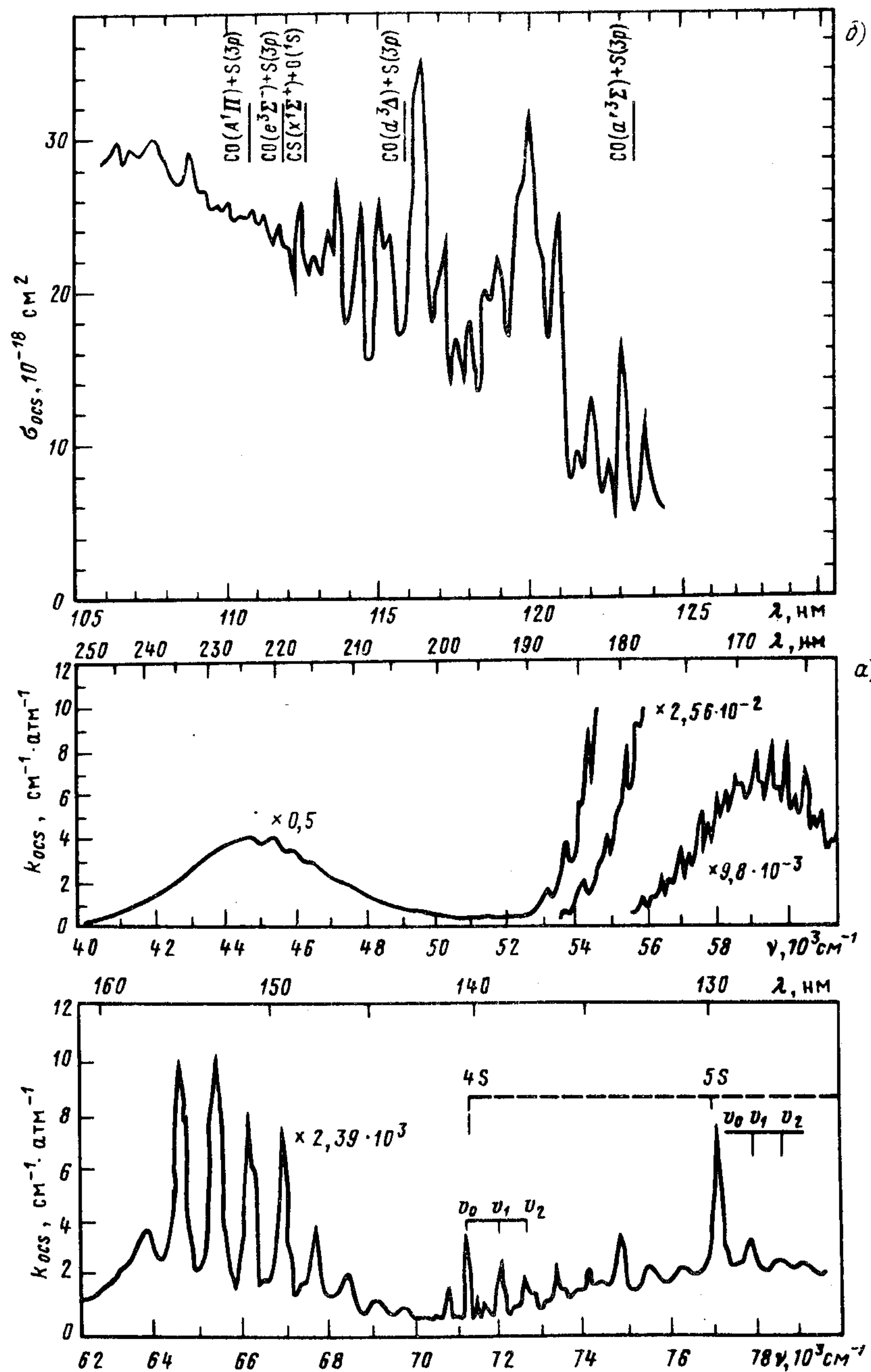


Рис. 4.32. Спектр поглощения OCS:  
спектральное разрешение  $\Delta\lambda = ?$  (а), 0,2 нм (б);  $T = \{293 \text{ К}\}$  (а), 293 К (б);  
а — [352]; б — [288]

Таблица 4.6. Пороговые длины волн каналов фотораспада OCS, энергетически возможных до 11,18 эВ, нм (по данным [48, с. 255; 75, 79, 80])

Состояния S	Состояния CO				
	$X^1\Sigma^+$	$a^3\Pi$	$a'^3\Sigma^-$	$d^3\Delta$	$e^3\Sigma^-$
$3p$	$397,4 \pm 4^*$	$135,4 \pm 9$	$123,5 \pm 1$	$115,9 \pm 1$	$111,8 \pm 1$
$1D$	$290,7 \pm 3$	$120,4 \pm 1^*$			
$1S$	$211,2 \pm 2$				
$4s^5S_2$	$128,5 \pm 1$				
$4s^3S_1$	$124,2 \pm 1$				
$4p^5P_{J_1}$	$112,8 \pm 1$				
$4p^3P_{J_2}$	$111,0 \pm 1$				

Состояния O	Состояния CS		
	$X^1\Sigma^+$	$a^3\Pi$	$a'^3\Sigma^-$
$3p$	$182,7 \pm 2^*$	$121,4 \pm 1$	$116,2 \pm 1$
$1D$	$141,6 \pm 2$		
$1S$	$113 \pm 1$		

\* Запрещены правилом Вигнера.  
Примечание.  $J_1 = 3 + 1$ ;  $J_2 = 2 + 0$ .

падает радиационно или испытывает столкновительную дезактивацию (см. п. 1.2.9 и аналогичные процессы в  $\text{CO}_2$ , п. 4.3.1;  $\text{N}_2\text{O}$ , § 4.4;  $\text{NOCl}$ , п. 4.11.1). Данные об относительных вероятностях образования  $S(^3P)$  и  $S(^1D)$  при фотоллизе OCS противоречивы и меняются от  $\Phi_{S(^3P)}^{\text{OCS}}(\lambda) / \Phi_{S(^1D)}^{\text{OCS}}(\lambda) = 0$  [417] до  $\sim 0,25$  (см. [48, с. 255] и сс.). Все эти данные нуждаются в проверке.

Спектральная область  $\lambda \approx 185 \div 160 \text{ нм}$ ,  $E = 6,7 \div 7,55 \text{ эВ}$  [48, с. 255; 103, 106, 308]. Поглощение в этой области спектра, согласно расчетам и анализу колебательной структуры поглощения (см. [280, 308, 352] и сс.), обусловлено переходом  $3\lambda \rightarrow 10\sigma$  ( $^1\Pi \leftarrow \tilde{X}$  в группе симметрии  $C_{\infty v}$ ). Спектр поглощения выглядит как континуум с наложенными на него полосами или плохо разрешаемые даже при охлаждении OCS в сверхзвуковой струе и при спектральном разрешении  $\Delta\nu = 16 \text{ см}^{-1}$  [308] полосы. Фото-



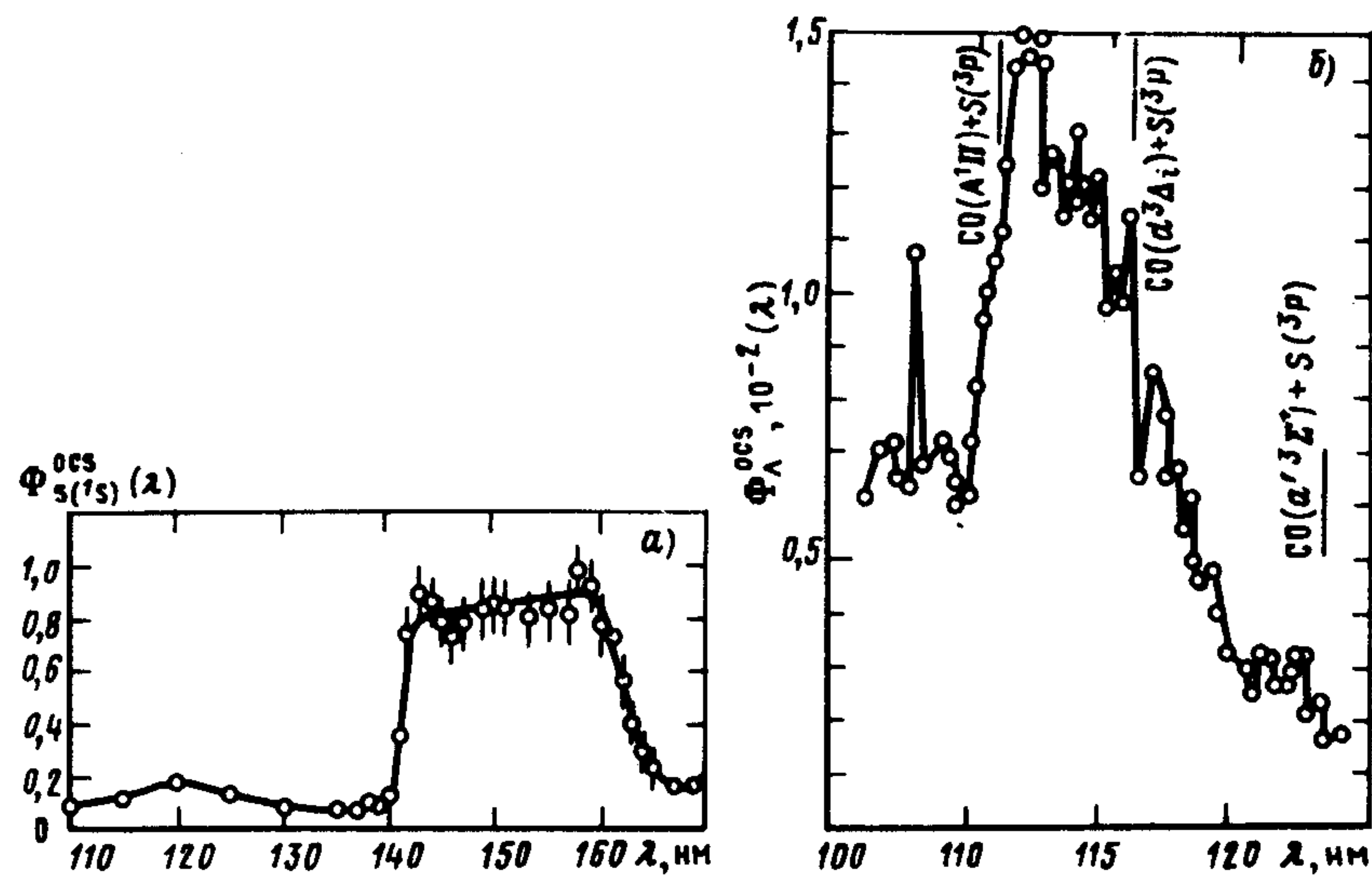
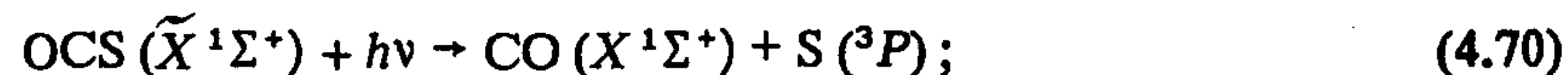


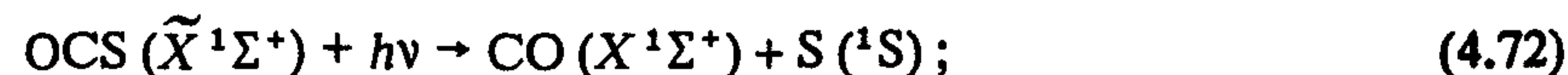
Рис. 4.33. Спектральная зависимость абсолютного квантового выхода образования  $S(^1S)$  (а) и люминесценции в спектральной области  $\lambda = 800 \div 300$  нм (б) при фотоллизе OCS:

а —  $p_{Ar} = 6,5$  гПа,  $\{T = 293$  К $\}$ ; спектральное разрешение  $\Delta\lambda = ?$  (а), 0,2 нм (б);  $\Phi_{S(^1S)}^{OCS}(\lambda)$  получена в предположении, что  $\Phi_{S(^1S)}^{OCS}(\lambda = 129 \text{ нм}) = 0,9$ ; а — [103]; б — [286] (см. § 3.11, 4.1, 4.9)

процессы в этой области спектра исследованы плохо. Известно, что  $\Phi_O^{OCS}(\lambda) / \Phi_S^{OCS}(\lambda) < 10^{-2}$  (см. [48, с. 255; 264] и сс.); на некоторых длинах волн измерены  $\Phi_{S(^1S)}^{OCS}(\lambda)$  (см. табл. П.1 приложения и рис. 4.33). В длинноволновой части обсуждаемой полосы основными каналами фотораспада OCS являются, по-видимому,



в коротковолновой



$\Phi_{S(^1S)}^{OCS}(\lambda)$  заметно зависит от температуры (см. табл. П.1 приложения).

Механизм распада возбужденных состояний OCS, заселяемых в этой области спектра, не установлен. Авторы [308] полагают, что это — преддиссоциация, однако вывод этот не кажется до-

стоверным. Приведенными в табл. П.1 приложения данными можно пользоваться только при условиях, указанных в таблице.

Спектральная область  $\lambda = 160 \div 111$  нм,  $E = 7,75 \div 11,18$  эВ [103, 106]. Авторы [341] полагают, что в спектральной области  $\lambda = 160 \div 145$  нм осуществляется переход в связанное состояние  $(3\pi)^{-1}(4\pi)^1{}^1\Sigma^+$  в группе симметрии  $C_{\infty v}$  (см. [280] и сс.), а колебательная структура обусловлена возбуждением в процессе диссоциации колебаний OCS, отличных от валентных антисимметричных. Основным каналом фотораспада OCS при  $\lambda = 160 \div 145$  нм является  $(4.72)$  (см. рис. 4.33);  $\Phi_{S(^1S)}^{OCS}(\lambda)$  слабо зависит от температуры [106].  $\Phi_O^{OCS}(\lambda) / \Phi_S^{OCS}(\lambda) < 0,02$  во всей обсуждаемой области спектра (см. [48, с. 255; 264] и сс.). При  $\lambda < 124$  нм, возможно, образуются молекулы CO ( $a^3\Sigma^-$ ,  $d^3\Delta$ ) [288]; выход их невелик, во всяком случае, наблюдаемый квантовый выход люминесценции (см. § 1.1, 3.11) ( $\lambda_{\text{люм}} = 800 \div 300$  нм) при фотоллизе OCS  $\lambda = 124 \div 106$  нм не превышает  $1,5 \cdot 10^{-2}$  [288]. Механизм процессов фотораспада OCS в этой области спектра неизвестен, и представленными в табл. П.1 приложения и на рис. 4.33 данными можно пользоваться только при указанных давлениях и температурах.

**Рекомбинация с излучением фрагментов OCS.** Ввиду отсутствия необходимых сведений о свойствах возбужденных состояний OCS предсказывать механизм и кинетику этих процессов не представляется возможным.

#### 4.10. СЕРОУГЛЕРОД $CS_2$

Спектроскопия  $CS_2$  исследована относительно неплохо, чему способствует довольно четкая колебательная или колебательно-вращательная структура полос поглощения  $CS_2$  (рис. 4.34). Молекула  $CS_2$ , так же как и  $CO_2$ , OCS, имеет 16 валентных электронов и в основном электронном состоянии ( $R_{sc-s} = 0,15529$  нм [45] —  $(5\sigma_g)^2(4\sigma_u)^2(6\sigma_g)^2(5\sigma_u)^2(2\pi_u)^4(2\pi_g)^4 \tilde{X}^1\Sigma_g^+$ ) линейна. Характер переходов при  $h\nu < I_p$  (10,07 эВ,  $\lambda = 123,12$  нм) у  $CS_2$  похож на характер переходов в  $CO_2$ . Переходы в валентные состояния  $CS_2$  обусловлены переводом одного из  $2\pi_g$ -электронов на свободные  $3\pi_u$ -орбитали (состояния  $1,3\Sigma_u^+$ ,  $1,3\Delta_u$ ,  $1,3\Sigma_u^-$ ); при переходах  $2\pi_g \rightarrow 7\sigma_g$  и  $2\pi_u \rightarrow 6\sigma_u$  заселяются состояния  $1,3\Pi_g$ , а  $2\pi_g \rightarrow 6\sigma_u$  и  $2\pi_u \rightarrow 7\sigma_g$   $1,3\Pi_u$  (см. аналогичные переходы в  $CO_2$ , п. 4.4.1). Молекула  $CS_2$ , так же как и  $CO_2$ , "помнит", что она в основном элек-



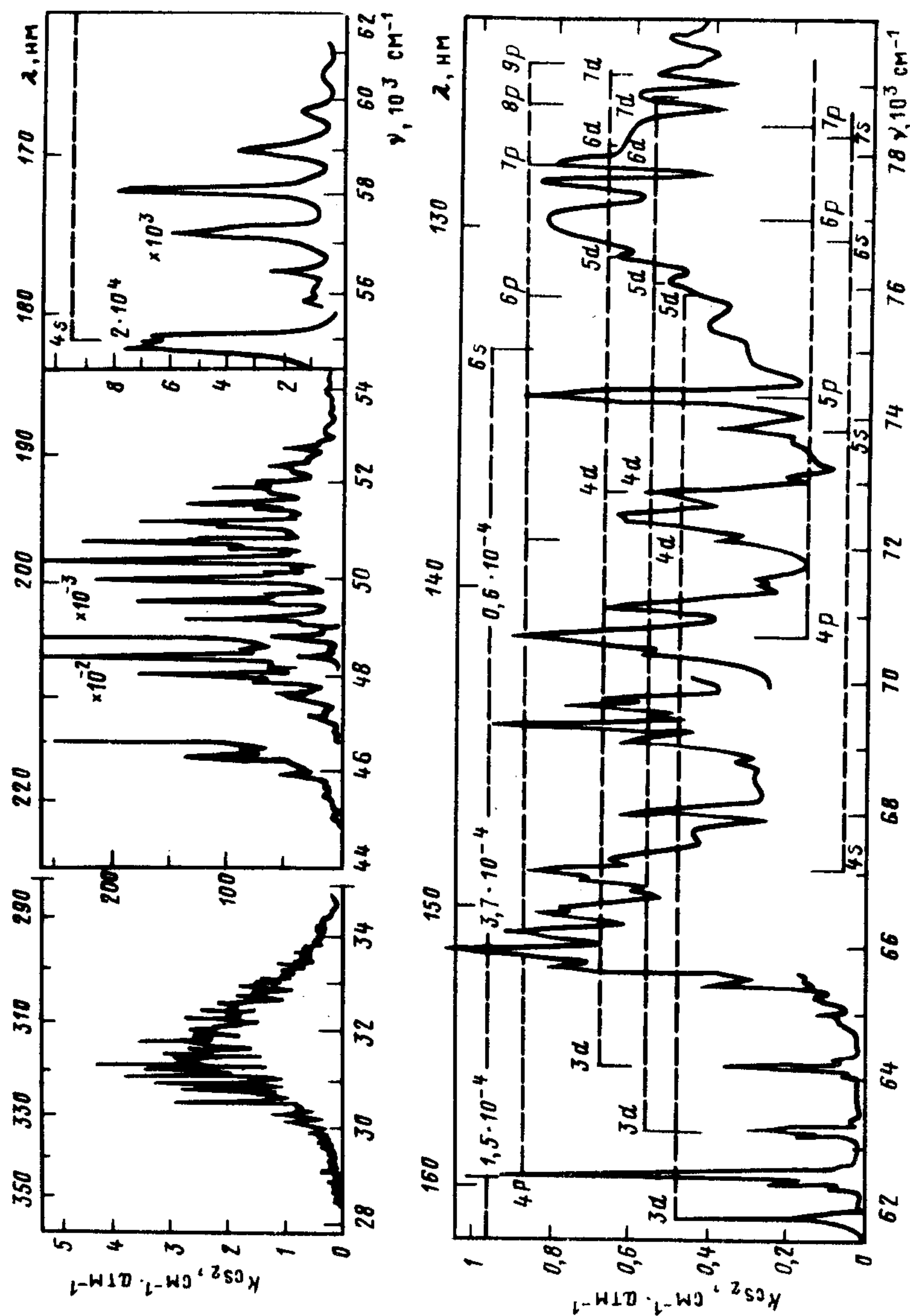


Рис. 4.34. Спектр поглощения  $\text{CS}_2$ : спектральное разрешение  $\Delta\lambda = ?$ ,  $\{T = 293 \text{ K}\}$  [352]

тронном состоянии линейна и полносимметрична, и переходы в теллеровские компоненты  $^1B_2$  состояний  $^1\Delta_u$ ,  $\lambda = 329 \div 290 \text{ нм}$  и  $^1\Pi_g$ ,  $\lambda = 180 \div 166 \text{ нм}$ , (см. [237] и сс.) относительно слабы (см. пп. 1.2.4, 4.4.1, [236, 352] и сс.). Порядок следования этих состояний может быть схож с порядком в  $\text{CO}_2$ . При  $\lambda < 185 \text{ нм}$  поглощение определяется, главным образом, переходами в ридберговские состояния.

Спектры поглощения  $\text{CS}_2$  измерялись многократно. Сравнить их друг с другом невозможно, поскольку сечение поглощения очень сильно зависит от разрешения спектрального прибора. Наиболее полный из имеющихся в литературе спектров поглощения  $\text{CS}_2$  представлен на рис. 4.34. К сожалению, авторы [352] не указали спектральное разрешение прибора, при котором он был измерен; видимо, при измерениях, произведенных другими авторами, оно было хуже (см. [48, с. 258] и сс.).

**Первичные процессы фотолиза  $\text{CS}_2$ .** Пороговые длины волн процессов фотораспада  $\text{CS}_2$ , энергетически возможных до  $I_p$ , приведены в табл. 4.7. Исследованы эти процессы очень плохо. Количественная информация о квантовых выходах фотопроцессов мала или противоречива.

Спектральная область  $\lambda > 290 \text{ нм}$ ,  $E < 4,27 \text{ эВ}$  [48, с. 257; 237, 316]. В этой области спектра осуществляются переходы в связанные состояния, энергия возбуждения которых деградирует радиационно или в столкновениях. Существуют разные мнения об отнесении полос этой области спектра; при  $\lambda = 330 \div 290 \text{ нм}$  это  $^1B_2 (^1\Delta_u) \leftarrow \tilde{X}$ , в более длинноволновой части, по-видимому  $^1,^3A_2 \leftarrow X$  (см. [237, 316] и сс.). О наличии нескольких возбужденных состояний свидетельствует не только колеба-

Таблица 4.7. Пороговые длины волн каналов фотораспада  $\text{CS}_2$ , энергетически возможных до 10,07 эВ, нм (по данным [48, с. 258; 75, 79, 80])

Состояния S	Состояния CS					
	$X \ ^1\Sigma^+$	$a \ ^3\Pi$	$a' \ ^3\Sigma^-$	$d \ ^3\Delta$	$e \ ^3\Sigma^-$	$A \ ^1\Pi$
$^3P$	277,8±1*	157,1±0,6	148,5±0,6	139,5±0,5	133,9±0,5	133,5±0,5*
$^1D$	221,1±0,7	137,2±0,5*	130,6±0,5*	123,6±0,5*		
$^1S$	171,8±0,6					

\* Запрещены правилом Вигнера.



тельно-вращательная структура, но и разные радиационные времена жизни (см. [48, с. 258] и сс.).

Спектральная область  $\lambda = 290 \div 230$  нм,  $E = 4,27 \div 5,39$  эВ. Спектр поглощения здесь очень слаб, и никаких данных о фотопроцессах в этой области спектра нет.

Спектральная область  $\lambda = 230 \div 185$  нм,  $E = 5,39 \div 6,70$  эВ [82, 107, 255, 309]. В этой области спектра осуществляется главным образом полностью разрешенный переход  ${}^1B_2 ({}^1\Sigma_u^+) \leftarrow \tilde{X} {}^1\Sigma_g^+$ . Состояние  $\tilde{B}$  является связывающим и распадается посредством преддиссоциации ( $\tau_{\text{ж}} \sim 10^{-12}$  с), через триплетные и синглетные состояния на  $\text{CS} (X {}^1\Sigma^+) + \text{S} ({}^3P)$  и  $\text{CS} (X {}^1\Sigma^+) + \text{S} ({}^1D)$  соответственно. Количественные данные о процессах фотораспада  $\text{CS}_2$  в этой полосе имеются только для  $\lambda = 193$  нм; они очень противоречивы (см. табл. П.1 приложения).

Спектральная область  $\lambda = 185 \div 123,3$  нм,  $E = 6,70 \div 10,00$  эВ [105, 282]. Данные о процессах фотораспада в этой области спектра очень бедны. Известно, что  $\Phi_{\text{S}({}^1\text{S})}^{\text{CS}_2}(\lambda) < 0,05$ ,  $\Phi_{\text{CS}({}^1\Pi)}^{\text{CS}_2}(\lambda) < 0,07$  [105, 282]; измерена спектральная зависимость относительного квантового выхода люминесценции при фотоллизе  $\text{CS}_2$ , принадлежащей, по-видимому,  $\text{CS} (a {}^3\Pi)$ ; он достигает максимума при  $\lambda = 140 \div 125$  нм.

**Рекомбинация с излучением фрагментов  $\text{CS}_2$ .** Ввиду отсутствия необходимых сведений о свойствах возбужденных состояний  $\text{CS}_2$  предсказывать механизм и кинетику этих процессов не представляется возможным.

#### 4.11. НИТРОЗИЛГАЛОГЕНИДЫ

Фотопроцессы в нитрозилгалогенидах  $\text{NOX}$ ,  $X = \text{Br}, \text{Cl}, \text{F}$ , должны различаться довольно сильно. Это обусловлено разными электроотрицательностью атомов  $X$  и вкладом их атомных орбиталей в молекулярные орбитали  $\text{NOX}$ . Наиболее полно фотопроцессы исследованы в  $\text{NOCl}$ ; количественные данные о фотопроцессах в  $\text{NOBr}$ ,  $\text{NOF}$ , а также спектры поглощения  $\text{NOBr}$  отсутствуют. Данные о равновесных геометриях  $\text{NOX} (\tilde{X})$  приведены в [45].

Мы располагаем данными о  $I_p$  только для  $\text{NOCl}$  (10,90 эВ,  $\lambda = 113,7$  нм, см [384] и сс.).

##### 4.11.1. Хлористый нитрозил $\text{NOCl}$

Спектр поглощения  $\text{NOCl}$  при  $\lambda = 200 \div 550$  нм представляет собой систему континуумов, имеющих гауссову форму; при  $\lambda = 650 \div 550$  нм и  $180 - 113,7$  нм он выглядит как континуум с наложенными на них полосами или диффузные полосы с неразрешенной структурой (рис. 4.35). Можно полагать (см. п. 1.2.9), что по крайней мере при  $\lambda = 550 \div 200$  нм поглощение обусловлено переходами в чисто отталкивательные состояния или отталкивательные части связанных состояний, сопровождается их диссоциацией, а  $\varphi_{\text{NOCl}}(\lambda) = 1$  (см. п. 1.2.9). Эксперимент показывает, что это соответствует действительности:  $\varphi_{\text{NOCl}}(\lambda) = 1$  при  $\lambda = 630 \div 180$  нм (см. табл. П.1 приложения, [72] и сс.).

Согласно расчетам [384], первые пять синглетных возбужденных состояний – чисто отталкивательные (рис. 4.36), а шестое – состояние  $4A'$  (энергия вертикального перехода 6,2 эВ,  $\lambda_{\text{max}} = 200$  нм) – ионно-парное (см. п. 3.4.1), распад которого осуществляется посредством преддиссоциации на  $\text{NO} (X) + \text{Cl} (5p^5 {}^2P_J)$  ( $\text{Cl} ({}^2P_J)$ ),  $J = 3/2, 1/2$ . Этот вывод противоречит данным о динамике распада  $\text{NOCl}$  в этой полосе (см. [384] и сс.) и не подтверждается ее формой (см. выше). Во всяком случае,  $\varphi_{\text{NOCl}}(\lambda) = 1$  вплоть до ее коротковолнового края и  $p \leq 20$  ГПа.

При  $\lambda = 175 \div 160$  нм (провал в спектре поглощения) осуществляется переход в связанное состояние, основным каналом распада которого при  $p \geq 7$  ГПа является ударная дезактивация:  ${}^n\varphi_{\text{NOCl}}(178 \div 163) < 0,1$  [59]. Возможно, это состояние – триплетное (что обуславливает малость сечения поглощения) и не возмущено состояниями, сходящимися к  $\text{NO} (X {}^2\Pi) + \text{Cl} ({}^2P_J)$ .

При  $\lambda < 165$  нм энергетически возможной становится диссоциация на  $\text{NO} (A {}^2\Sigma^+) + \text{Cl} ({}^2P_J)$  (табл. 4.8). Согласно экспериментам

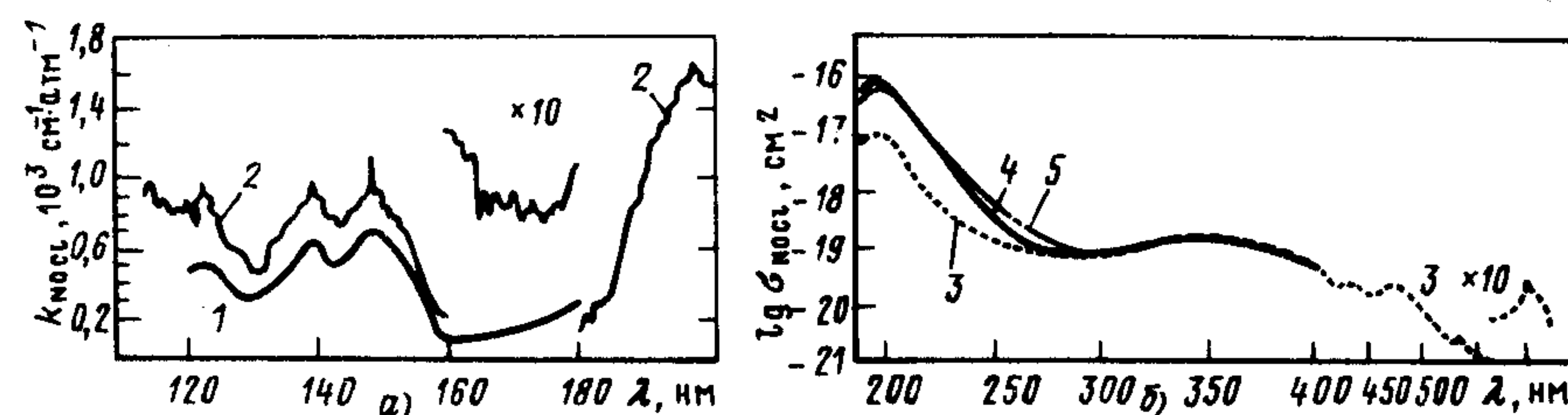


Рис. 4.35. Спектр поглощения  $\text{NOCl}$ : спектральное разрешение  $\Delta\lambda = 0,2$  нм (2);  $T = 293$  К (1, 3–5), 273 К (2); 1 – [270]; 2 – [293]; 3 – [204]; 4 – [239]; 5 [90]; а – [270, 293]; б – [90, 204, 239]



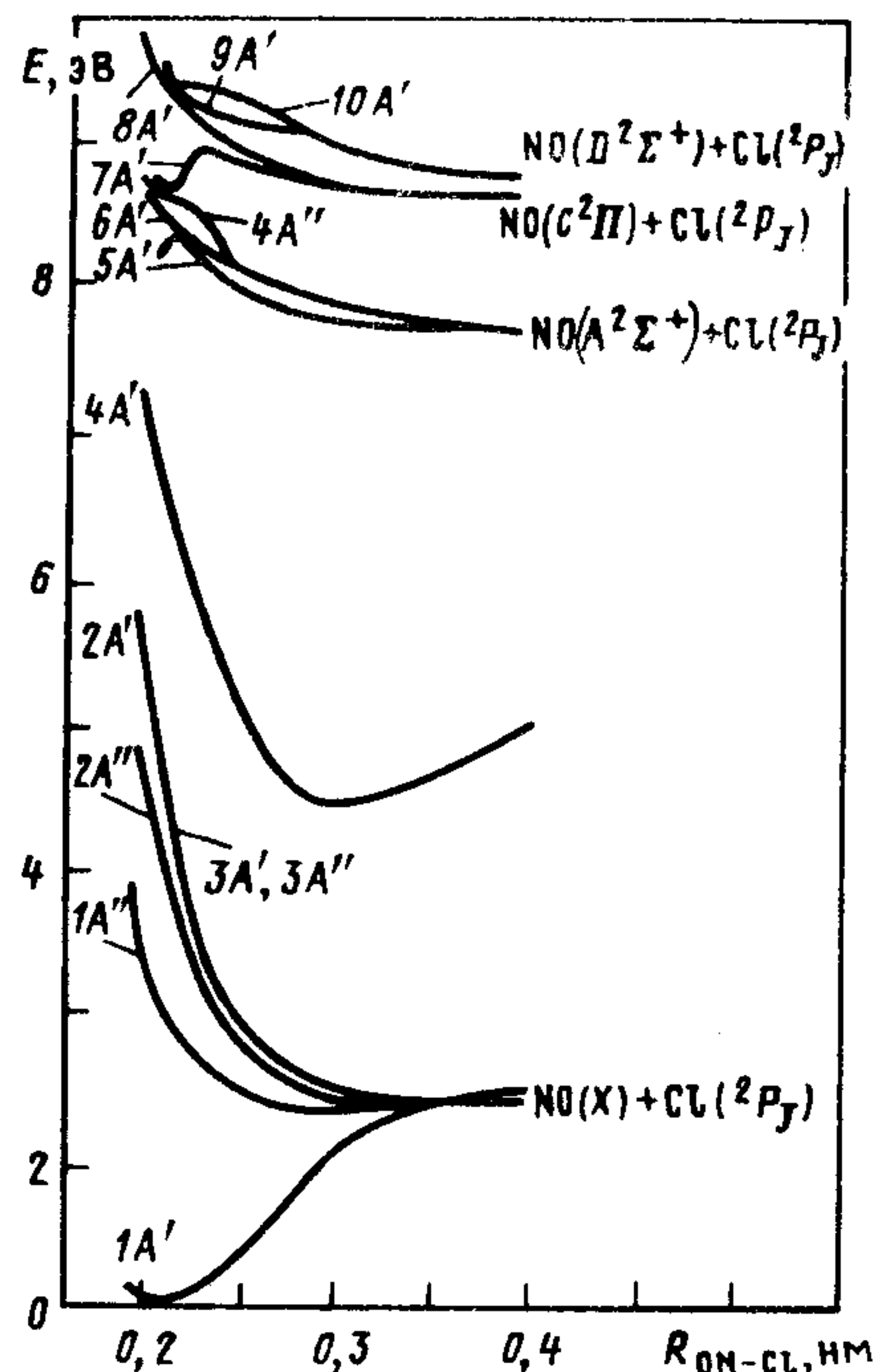


Рис. 4.36. Кривые потенциальной энергии NOCl как функции расстояния ON - Cl [384]

(см. [59 270] и сс.) и расчетам [384], в этой и более коротковолновой части спектра осуществляются переходы в отталкивательные состояния, имеющие смешанный валентно-ридберговский характер и распадающиеся главным образом на NO (A)+Cl (²P<sub>J</sub>), λ = 165÷145 нм, и NO(C²Π, D²Σ⁺)+Cl (²P<sub>J</sub>), λ = 140÷135 нм.

Количественные данные φ<sub>NOCl</sub>(λ) имеются только при λ < 155 нм [59]; данные о φ<sub>i</sub><sup>NOCl</sup>(λ), относящиеся к указанным выше каналам фотораспада, качественные. Можно надеяться, однако, что при λ = 160 ÷ 113,7 нм φ<sub>NOCl</sub>(λ) = 1. Никакими сведениями о фотораспаде NOCl на NCl + O мы не располагаем. Спектр поглощения NOCl измерен с очень низкой точностью (рис. 4.36).

Таблица 4.8. Пороговые длины волн каналов фотораспада NOCl, энергетическая J<sub>1</sub> = 5/2, 1/2; J<sub>2</sub> = 3/2, 1/2; большее значение λ<sub>пор</sub> соответствует большему

Состояния Cl	Состояния NO					
	X ²Π	a ⁴Π	A ²Σ⁺	b ⁴Σ⁻	B ²Π	C ²Π
²P <sub>3/2</sub>	760 ± 13	196 ± 3	175 ± 3	170 ± 3	169,4 ± 3	153,2 ± 3
²P <sub>1/2</sub>	713 ± 13	193 ± 3	172,5 ± 3	168 ± 3	167,1 ± 3	151,4 ± 3
⁴sP <sub>J<sub>1</sub></sub>	(117,5; 116,3)±2					
4s²F <sub>J<sub>2</sub></sub>	(115,5; 114,3)±2					

\* Запрещены правилом Вигнера.

Таблица 4.9. Пороговые длины волн (λ<sub>пор</sub>, нм) некоторых каналов фотораспада NOBr, T = 298 К (по данным [75, 79, 80, 152]); J<sub>1</sub> = 5/2, 1/2; J<sub>2</sub> = 3/2, 1/2; большее значение λ<sub>пор</sub> соответствует большему значению J<sub>1</sub>, J<sub>2</sub>

Состояния NO	Состояния Br			
	²P <sub>3/2</sub>	²P <sub>1/2</sub>	5s ⁴P <sub>J<sub>1</sub></sub>	5s ²P <sub>J<sub>2</sub></sub>
X ²Π	975 ± 116	717 ± 85	(106; 102) ± 13	(102; 100) ± 13
a ⁴Π	208 ± 24	193 ± 23		
A ²Σ⁺	184 ± 22	173 ± 21		
b ⁴Σ⁻	179 ± 21	168 ± 20		
B ²Π	178 ± 21	167 ± 20		
C ²Π	160 ± 19	151 ± 18		
D ²Σ⁺	158 ± 19	149 ± 18		
E ²Σ⁺	141 ± 17	134 ± 16		

Состояния NBr	Состояния O		
	³P	¹D	¹S
X ³Σ⁻	250 ± 11	178 ± 8*	135 ± 6*
a ¹Δ	202 ± 9*	184 ± 8	120 ± 6
b ¹Σ⁺	182 ± 10*		

\* Запрещены правилом Вигнера.

ки возможных до 10,9 эВ, T = 298 К (по данным [48, с. 178; 75, 79, 80, 152], нм; значению J<sub>1</sub>, J<sub>2</sub>

		Состояния NCl	Состояния O		
$D\ ^2\Sigma^+$	$E\ ^2\Sigma^+$		$^3P$	$^1D$	$^1S$
$151 \pm 3$	$135,5 \pm 3$	$X\ ^3\Sigma^-$	$232,6 \pm ?$	$169,8 \pm ?^*$	$130,2 \pm ?^*$
$149 \pm 3$	$133,9 \pm 3$	$a\ ^1\Delta$	$191 \pm ?^*$	$147 \pm ?$	$116 \pm ?$
		$b\ ^1\Sigma^+$	$172 \pm ?^*$	$135 \pm ?$	



Учитывая агрессивность NOCl и, следовательно, возможность его гибели на стенках [72], можно полагать, что большие сечения поглощения ближе к истинным.

Никакими сведениями о рекомбинации с излучением фрагментов NOCl мы не располагаем. Данные, необходимые для расчета механизма и кинетики этих процессов, отсутствуют. Можно только сделать предположение на основании данных [384], что рекомбинация с излучением NO (X) и Cl ( $^2P_J$ ) имеет заметную скорость только при высоких температурах (см. п. 2.2.1).

#### 4.11.2. Бромистый нитрозил NOBr [321].

Фотопроцессы в NOBr и NOCl должны быть очень схожи. Количественные данные о полных и парциальных сечениях поглощения NOBr, соответствующих фотораспаду по каким-либо каналам, отсутствуют; даже термохимические данные не слишком точны (табл. 4.9).

Данные о динамике фотораспада NOBr свидетельствуют, однако, о том, что по крайней мере при  $\lambda = 193, 249, 308, 337$  нм поглощение фотона приводит к переходу в чисто отталкивательное состояние или на отталкивательную часть связывающих состояний NOBr, сопровождающихся их диссоциацией (см. [321] и сс.).

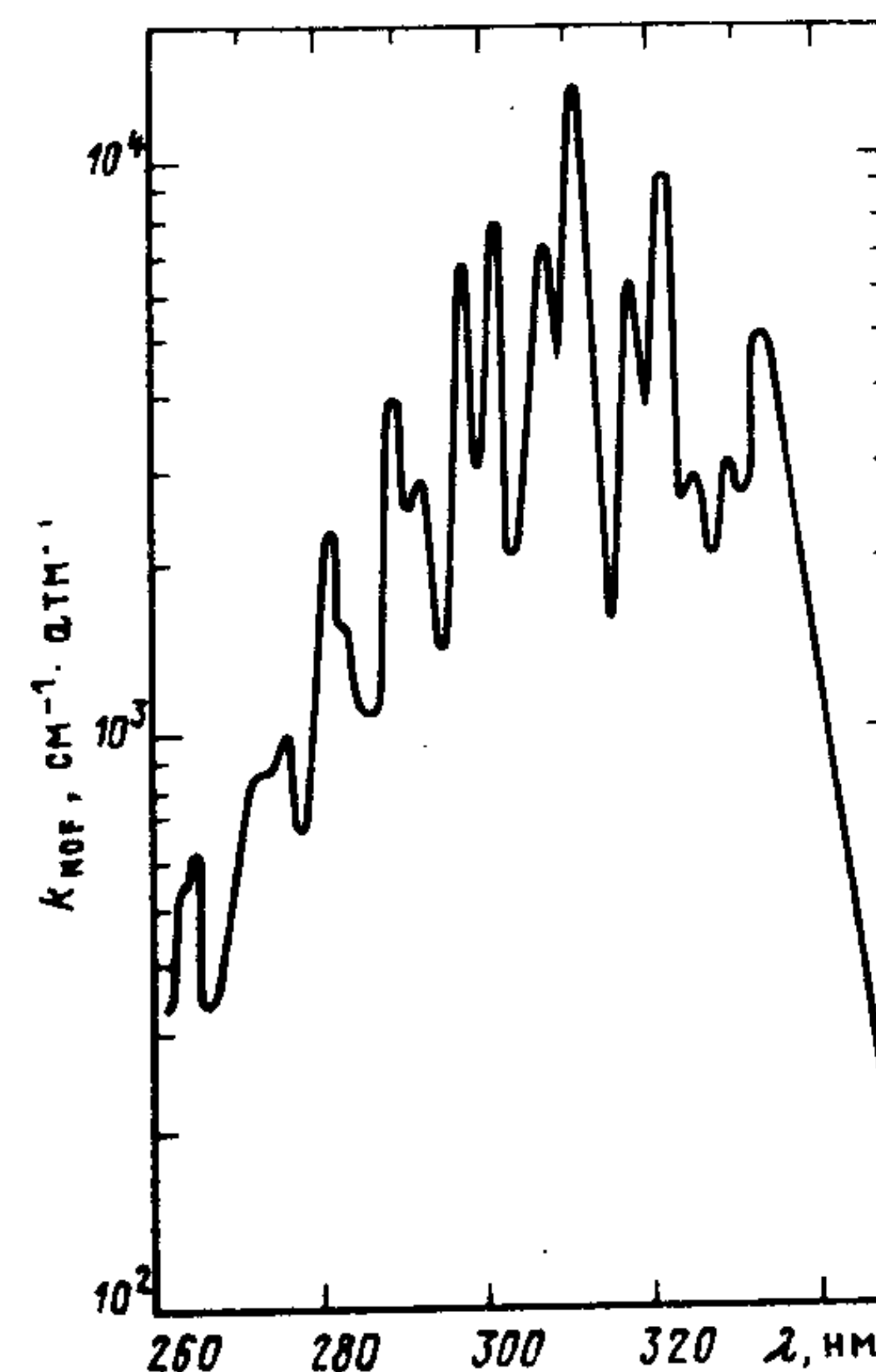
Процессы рекомбинации с излучением фрагментов NOBr и NOCl, по-видимому, схожи.

#### 4.11.3. Фтористый нитрозил NOF [250]

Мы располагаем сведениями о фотопроцессах в NOF, полученными только в работе [250]. Согласно этим сведениям, спектр поглощения NOF в УФ-области спектра (рис. 4.37) соответствует переходу в связанное состояние, возможно,  $1^1A'' \leftarrow \tilde{X}^1A'$  [415]. Это обстоятельство отличает NOF от NOCl и, по-видимому, NOBr. В более коротковолновой области спектра должны, согласно расчетам [415], наблюдаться переходы в другие синглетные состояния  $2^1A''$  ( $\lambda_{\max} = 184$  нм),  $2^1A'$  (172 нм),  $3^1A''$  (129 нм) и т. д. Экспериментальными данными об этих переходах мы не располагаем. Сведения о порогах процессов фотораспада NOF приведены в табл. 4.10.

В [250] наблюдалось яркое свечение,  $\lambda = 640 \div 510$  нм, сопровождающее реакцию NO с F<sub>2</sub>, которое, поскольку нагрев смеси

Рис. 4.37. Спектр поглощения NOF:  
спектральное разрешение  $\Delta\lambda = 0,08$  нм;  
 $T = 195$  К [250]



в реакции был незначительным, порядка нескольких градусов, авторы отнесли к рекомбинации с излучением:



Все эти сведения нуждаются в экспериментальной проверке.

Таблица 4.10. Пороговые длины волн некоторых каналов фотораспада NOF,  $T = 298$  К, нм (по данным [75, 79, 80, 152])

Состояния F	Состояния NO							
	$X^2\Pi$	$a^4\Pi$	$A^2\Sigma^+$	$b^4\Sigma^-$	$B^2\Pi$	$C^2\Pi^+$	$D^2\Sigma^+$	$E^2\Sigma^+$
$^2P_J$	507±9	174±4	157±3	153±3	152±3	139±3	137,5±3	124,5±3

Состояния NF	Состояния O		
	$^3P$	$^1D$	$^1S$
$X^3\Sigma^-$	212,3±?	159±?*	124±?*
$a^1\Delta$	171±?*	134±?	
$h^1\Sigma^+$	152±?*	122±?	

\* Запрещены правилом Вигнера.

#### 4.12 ГАЛОГЕНЦИАНЫ

Спектроскопия и фотохимия галогенцианов XCN ( $X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{F}$ ), несмотря на большое внимание к ним, исследованы недостаточно полно. Измерены спектры поглощения в ВУФ-области



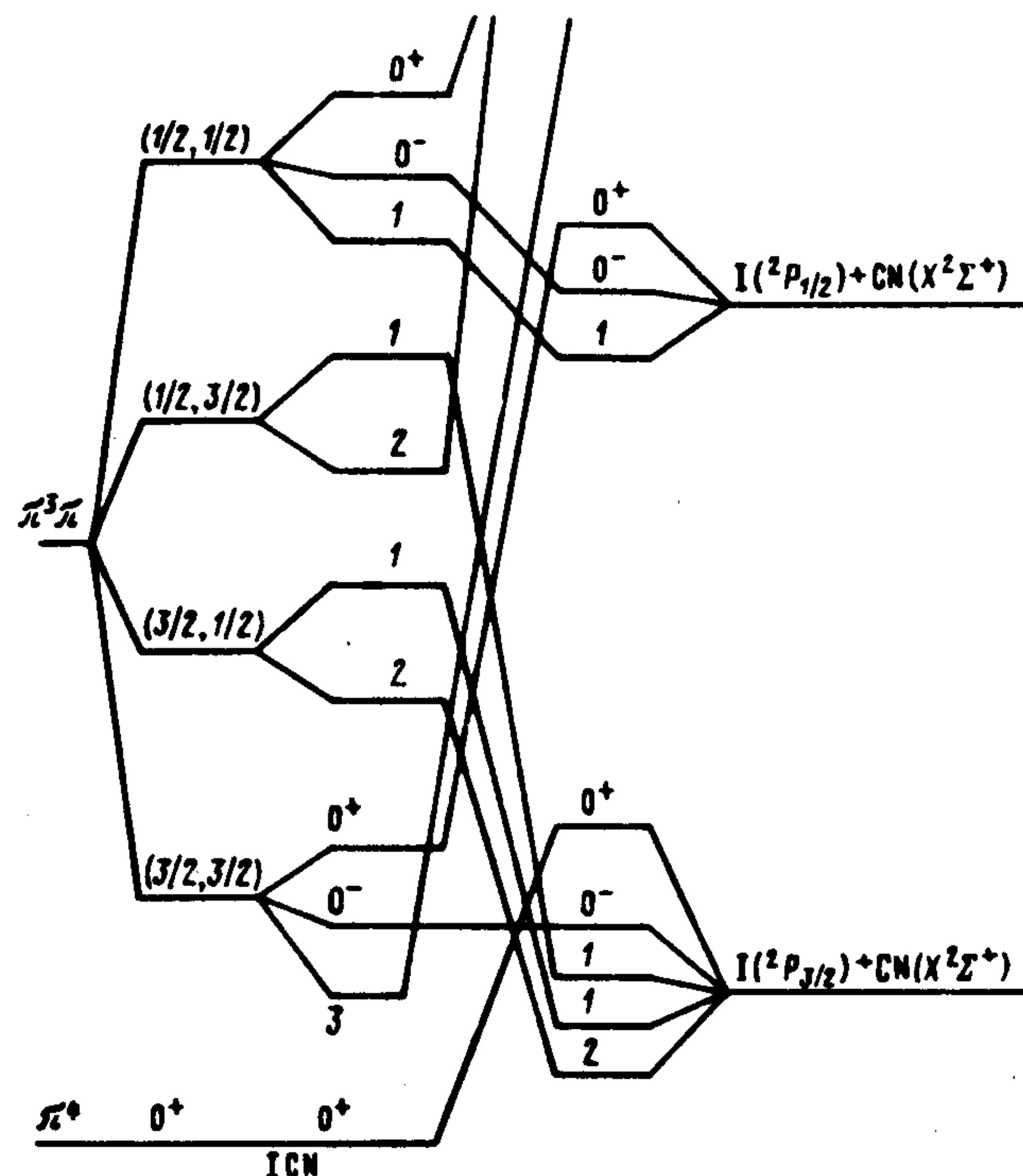


Рис. 4.38. Корреляционные диаграммы между состояниями галогенцианов конфигурации ...  $\pi^4$ , ...  $\pi^3 \pi^*$  и продуктами их распада CN ( $X^2\Sigma^+$ ) и X ( $X^*$ ). По данным [200, 320] и сс. (см. также рис. 1.2)

спектра, а для  $X = I, Br$  частично и в УФ-области спектра, произведено отнесение части переходов в ридберговские состояния. Количественные сведения о квантовых выходах процессов фотораспада имеются только для ICN, да и то очень противоречивые и фрагментарные, о фотолюминесценции XCN никаких сведений нет.

Все галогенцианы в основных состояниях линейные,  $R_{NC-X} = 0,19952$  ( $X = I$ ); 0,1789 ( $Br$ ); 0,1629 ( $Cl$ ); 0,1262 ( $F$ );  $R_{XC-N} = 0,11581$  ( $I$ ); 0,1158 ( $Br$ ); 0,1160 ( $Cl$ ); 0,1159 ( $F$ ) (все — в нм) [45]. Их электронная конфигурация  $(3\sigma)^2 (1\pi)^4 (4\sigma)^2 (2\pi)^4$  ( $O^+ (^1\Sigma^+)$ ) (см. [320], п. 1.2.2).

Об отнесении первых полос поглощения в XCN существовали споры; в последние годы большинство авторов склоняются к тому, что по крайней мере в ICN, BrCN А-полоса поглощения со-

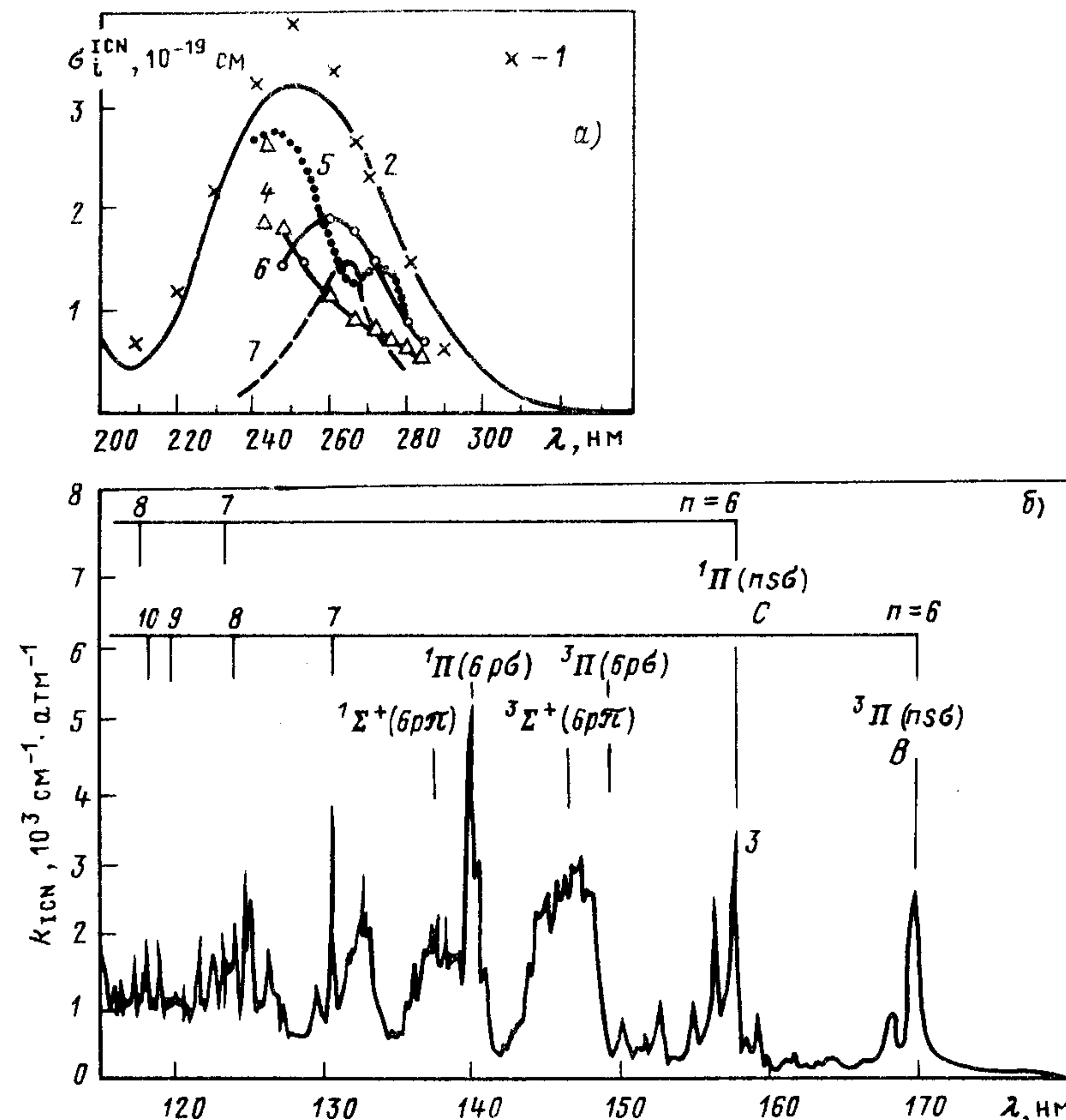


Рис. 4.39. Полные (1–3) и парциальные, соответствующие фотораспаду на CN ( $X$ ) +  $I^*$  (4,5) и CN ( $X$ ) + I (6,7) сечения поглощения ICN:

спектральное разрешение  $\Delta\lambda = 0,1$  нм (3);  $\{T = 293$  K}; 1 — [81]; 2, 4, 6 — [230]; 3 — [87] и сс.; 5, 7 — по данным [3, 230, 347] (см. п. 4.12.1); а — по данным [3, 81, 230, 347]; б — [87] и сс.

ответствует переводу одного из  $2\pi$ -электронов на разрыхляющую  $\pi^*$  орбиталь. Из-за этого обстоятельства, а также из-за того, что галогенцианы являются трехатомными молекулами, фотохимия ICN, BrCN должна существенно отличаться от фотохимии соответствующих интергалогенидов  $X_1X_2$  и галоидводородов  $HX$ , электронная конфигурация первых возбужденных состояний которых  $\pi^3\sigma^*$ . Неадиабатические процессы при распаде состояния XCN  $O^+ (^3\Sigma^-)$  должны быть весьма вероятны, см. § 3.5, 3.9, 3.10, рис. 1.2, 4.38 и [87, 200, 329] и сс.).



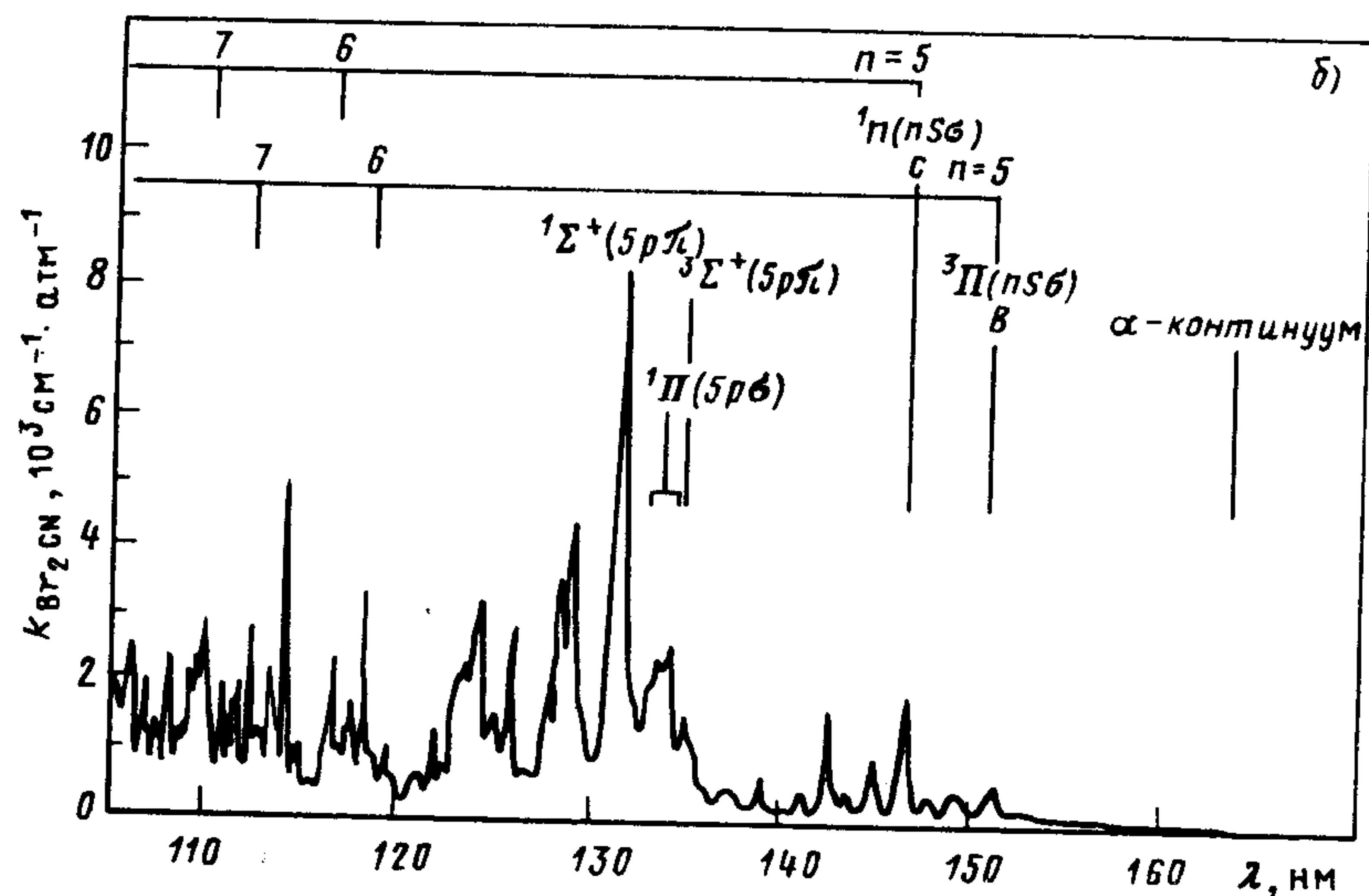
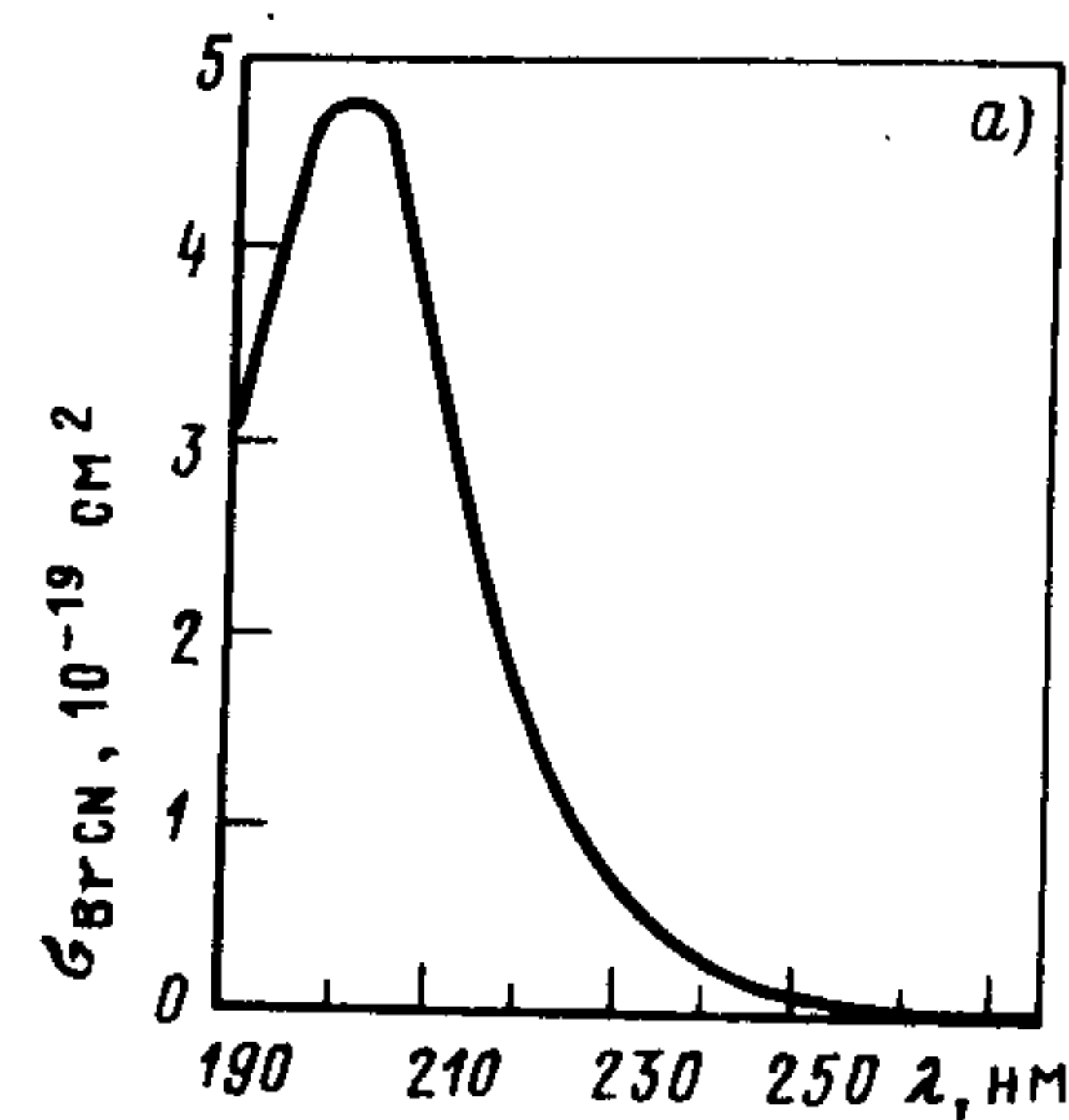


Рис. 4.40. Спектр поглощения BrCN: спектральное разрешение  $\Delta\lambda = 0,1$  нм (а);  $T = 293$  К (а), {293 К} (б); а — [359]; б — [87] и сс.

Между А-полосой поглощения ICN и полосами, обусловленными переходами в связывающие валентные и ридберговские состояния, расположена очень слабая  $\alpha$ -полоса; по мнению авторов [259], в BrCN А- и  $\alpha$ -полосы частично, а в ClCN полностью перекрываются (см. также [48, с. 245]). Отнесение поглощения в  $\alpha$ -полосах противоречиво, сечения поглощения в XCN,  $X \neq I$ , не измерены, сведения о фотопроцессах в этих полосах имеются только для ICN,  $\lambda = 193$  нм (см. ниже).

Поглощение XCN в ВУФ-области спектра обусловлено главным образом переходами в ридберговские состояния  $2p \rightarrow \text{пр}$

Таблица 4.11. Пороговые длины волн каналов фотораспада ( $\lambda_{\text{пор}}$ , нм) ICN, BrCN, ClCN, FCN, энергетически возможных до 10,87; 11,84; 12,34; 13,32 эВ соответственно (по данным [48, с. 245; 75, 79, 80];  $J = 3/2, 1/2$ ; большее значение  $\lambda_{\text{пор}}$  соответствует большому значению  $J$ )

CN	I			Br			Cl			F		
	$^2P_{3/2}$	$^2P_{1/2}$	$^2P_{3/2}$	$^2P_{3/2}$	$^2P_{1/2}$	$^2P_{3/2}$	$^2P_{3/2}$	$^2P_{1/2}$	$^2P_{1/2}$	$^2P_{3/2}$	$^2P_{1/2}$	$^2P_{3/2}$
X $^2\Sigma^+$	392,3 $\pm$ 6	302,4 $\pm$ 5	344 $\pm$ 5	305,4 $\pm$ 4	287,6 $\pm$ 3	295 $\pm$ 3	258; 255,6 $\pm$ 2	227,1 $\pm$ 4	(258; 255,6) $\pm$ 2	231,7 $\pm$ 4	208,4; 206,6 $\pm$ 2	(208,4; 206,6) $\pm$ 2
A $^2\Pi$	287,6 $\pm$ 5	236,2 $\pm$ 4	261 $\pm$ 4	238 $\pm$ 4	227,1 $\pm$ 4	231,7 $\pm$ 4	(208,4; 206,6) $\pm$ 2	165,3 $\pm$ 3	(208,4; 206,6) $\pm$ 2	171,0 $\pm$ 3	(155,2; 154,2) $\pm$ 1	(155,2; 154,2) $\pm$ 1
B $^2\Sigma^+$	195,2 $\pm$ 3	170,1 $\pm$ 3	182,6 $\pm$ 3	171,0 $\pm$ 3	165,3 $\pm$ 3	167,8 $\pm$ 3	(155,2; 154,2) $\pm$ 1	146 $\pm$ ?	(155,2; 154,2) $\pm$ 1	149 $\pm$ ?	(140,1; 139,3) $\pm$ ?	(140,1; 139,3) $\pm$ ?
a $^4\Sigma^+$	172 $\pm$ ?	152 $\pm$ ?	158 $\pm$ ?	149 $\pm$ ?	146 $\pm$ ?	147 $\pm$ ?	(140,1; 139,3) $\pm$ ?	112,1 $\pm$ 2	(140,1; 139,3) $\pm$ ?	113,2 $\pm$ 2	(107,3; 106,9) $\pm$ 0,8	(107,3; 106,9) $\pm$ 0,8
D $^2\Pi$	125,1 $\pm$ 2	114,3 $\pm$ 2	119,8 $\pm$ 2	114,7 $\pm$ 2	112,1 $\pm$ 2	113,2 $\pm$ 2	(107,3; 106,9) $\pm$ 0,8	106,5 $\pm$ 2	(107,3; 106,9) $\pm$ 0,8	107,5 $\pm$ 2	(102,2; 101,8) $\pm$ 0,8	(102,2; 101,8) $\pm$ 0,8
E $^2\Sigma^+$	118,2 $\pm$ 2		113,4 $\pm$ 2	108,8 $\pm$ 2	106,5 $\pm$ 2	107,5 $\pm$ 2	(102,2; 101,8) $\pm$ 0,8	105,4 $\pm$ 2	(102,2; 101,8) $\pm$ 0,8	107,2 $\pm$ 2	(101,2; 100,8) $\pm$ 0,8	(101,2; 100,8) $\pm$ 0,8
F $^2\Delta$	116,8 $\pm$ 2		112,2 $\pm$ 2	107,2 $\pm$ 2	105,4 $\pm$ 2	106,4 $\pm$ 2	(101,2; 100,8) $\pm$ 0,8	103,4 $\pm$ 2	(101,2; 100,8) $\pm$ 0,8	105,6 $\pm$ 2	(99,3; 98,9) $\pm$ 0,8	(99,3; 98,9) $\pm$ 0,8
G $^2\Pi$	114,4 $\pm$ 2		109,9 $\pm$ 2	105,6 $\pm$ 2	103,4 $\pm$ 2	104,4 $\pm$ 2	(99,3; 98,9) $\pm$ 0,8	103,4 $\pm$ 2	(99,3; 98,9) $\pm$ 0,8	104,4 $\pm$ 2		
H $^2\Pi$	114,4 $\pm$ 2		109,9 $\pm$ 2	105,6 $\pm$ 2	103,4 $\pm$ 2	104,4 $\pm$ 2						



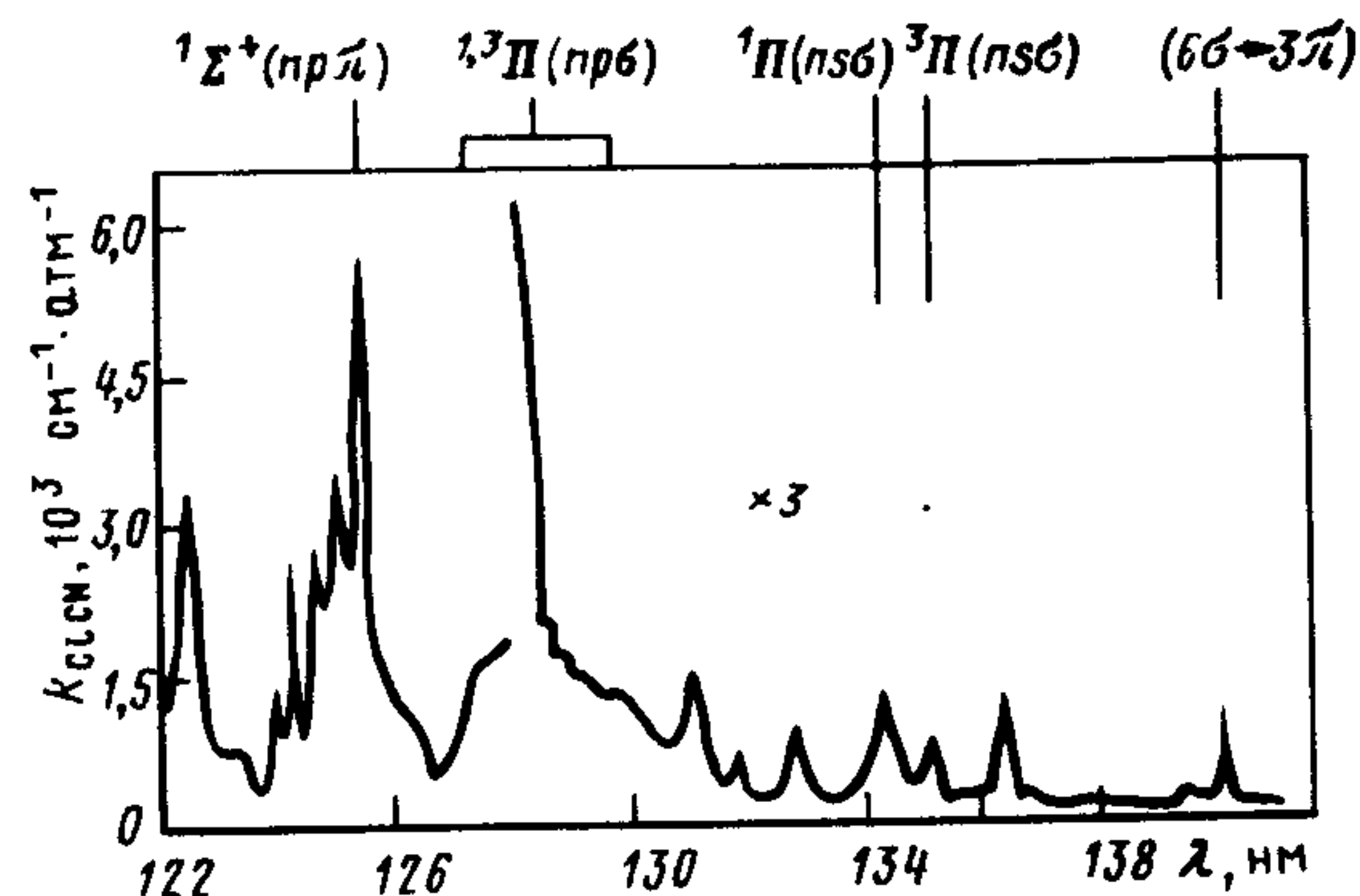


Рис. 4.41. Спектр поглощения ClCN:  
спектральное разрешение  $\Delta\lambda = 0,1 \text{ nm}$ ,  $\{T = 293 \text{ K}\}$  (см. [87] и сс.)

( $1^3\Pi \leftarrow \tilde{X}$  в терминах  $\Lambda - S$ -связи, см. п. 1.2.2);  $2\pi \rightarrow n\pi$  ( $1^3\Sigma^+ \leftarrow \tilde{X}$ ). В ClCN на эти полосы накладываются полосы, принадлежащие переходу  $6\sigma \rightarrow 3\pi$  ( $1\Pi \leftarrow \tilde{X}$ ),  $\lambda = 140,66 \text{ nm}$ ; ближе к  $I_p$  в ClCN и BrCN появляются ридберговские серии  $6\sigma \rightarrow n\pi$  ( $1^1\Sigma^+ \leftarrow \tilde{X}$ ) (рис. 4.40, 4.41, [87, 180, 302] и сс.).

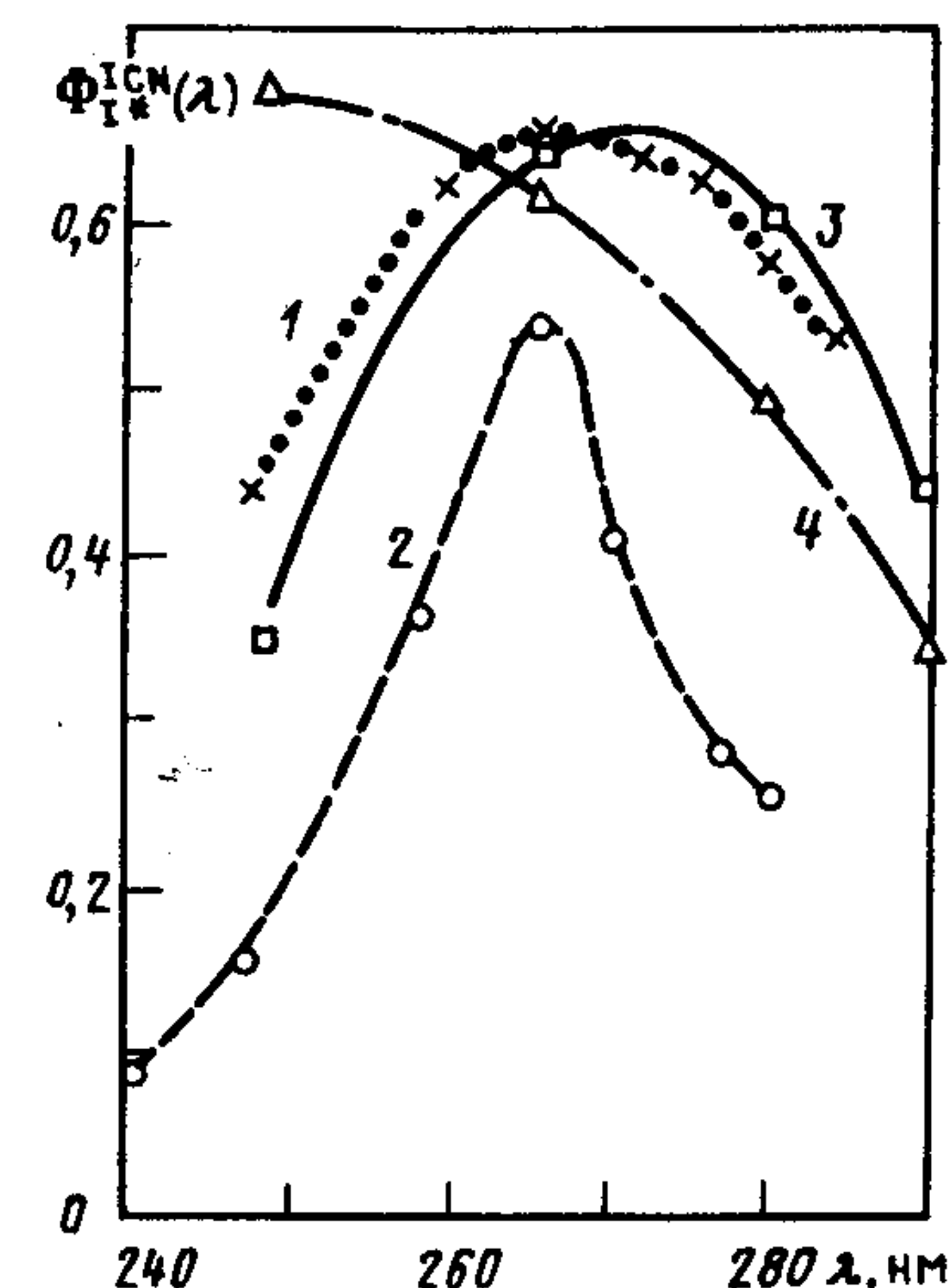
Расчетными данными об энергиях вертикальных переходов в электронно-возбужденные состояния XCN мы не располагаем. Сведения о пороговых длинах процессов, энергетически возможных до  $I_p$  XCN, приведены в табл. 4.11. Энергии диссоциации XCN на  $\text{HC} + \text{N}$  известны с очень плохой точностью  $D_{\text{C-N}} \approx 8,3 \text{ эВ}$ . Никакими сведениями об этих каналах фотораспада XCN мы не располагаем.

Рекомбинация с излучением  $\text{X} (\text{X}^*) + \text{CN} (\text{X}^2\Sigma^+)$  при температурах, близких к комнатным, – темновой процесс только в том случае, если на ППЭ электронно-возбужденных состояний XCN при больших межъядерных расстояниях нет минимума, подобного имеющемуся на ППЭ электронно-возбужденных состояний перфторалкилиодидов (см. п. 2.2.1 и [67]). О механизме и кинетике других фрагментов XCN какие-либо соображения изложить невозможно ввиду отсутствия необходимых сведений о свойствах ППЭ, сходящихся к ним.

#### 4.12.1. Иодистый циан ICN

Спектр поглощения ICN измерен с погрешностью не выше 20% (рис. 4.39). (Сечение поглощения в области  $\lambda = 200 \div 180 \text{ nm}$ ,

Рис. 4.42. Спектральная зависимость абсолютного квантового выхода образования атомов  $\text{I}^*$  при фотолизе ICN:  
 $\{T = 293 \text{ K}\}$ ; 1 – [230]; 2 – по данным [3, 230, 347]; 3 – расчет по вращательному распределению CN ( $\text{X}$ ) (см. [230] и сс.); 4 – расчет [200]



не приведенной на рис. 4.39, меняется почти линейно с  $\sigma = 10^{-17} \text{ cm}^2$ ,  $\lambda = 200 \text{ nm}$ , до  $1,5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ ,  $\lambda = 180 \text{ nm}$ , см. [48, с. 245] и сс.) Многочисленные исследования процессов фотораспада ICN касались главным образом распределения энергии при фотодиссоциации ICN в А-полосе и в  $\alpha$ -полосе при  $\lambda = 193 \text{ nm}$  (см. [200, 214, 274, 329] и сс.). Спектральная зависимость квантовых выходов продуктов фотораспада ICN исследована только в нескольких работах:  $\Phi_{\text{I}^*}^{\text{ICN}}(\lambda)$  – в А-полосе (рис. 4.42), а также относительные квантовые выходы образования CN ( $\text{A}^2\Pi$  и  $\text{B}^2\Sigma^+$ ) (см. [87, 302] и сс.).

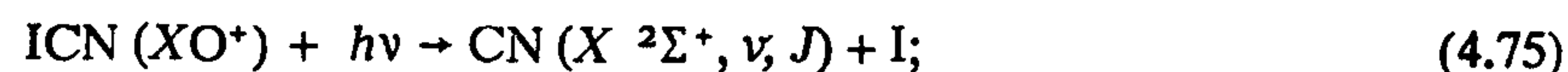
А-полоса,  $\lambda = 340 \div 210 \text{ nm}$ ,  $E = 3,65 \div 5,9 \text{ эВ}$  [214, 230, 329, 347]. При фотолизе ICN в А-полосе с вероятностью большей, чем 0,99, идет фотораспад на CN ( $\text{X}^2\Sigma^+$ ,  $\nu, J$ ) +  $\text{I} (\text{I}^*)$ . Колебательное возбуждение радикала невелико, вероятность заселения CN ( $\text{X} 0, J$ ) превышает 0,94 (см. [214, 329] и сс.). Сведения о  $\Phi_{\text{I}^*}^{\text{ICN}}(\lambda)$  (см. рис. 4.42) очень противоречивы и ненадежны, поскольку ни в одной из экспериментальных работ [230, 347], где эти зависимости исследовались, не учитывались вторичные реакции с участием атомов  $\text{I}$ ,  $\text{I}^*$ , радикалов CN и молекул  $\text{I}_2$  (см. анализ достоверности подобных методов в [3]).

Существуют споры относительно природы перехода в А-полосе. Одни авторы считают, что это, главным образом, параллельный переход  $\text{O}^+ (\text{A}^2\Sigma^-) \leftarrow \tilde{\text{XO}}^+$ , сопровождающийся диссоциацией на CN ( $\text{X}, \nu, J$ ) +  $\text{I}^*$  (адиабатический процесс) и неадиабатическим распадом через состояния типа симметрии 1 и 2 на CN ( $\text{X}, \nu,$



$J) + I$  (см. [329] и сс.). Другие – что поглощение в А-полосе обусловлено смешанным параллельно-перпендикулярным переходом  $O^+ \leftarrow \tilde{X}$  и  $1 \leftarrow \tilde{X}$ ; в центре полосы переход на 85% параллельный, по краям доля перпендикулярного перехода увеличивается [214] (см. также [230] и сс.). В любом случае время жизни возбужденного состояния (состояний) ICN порядка сотен пикосекунд (см. [214] и сс.).

Состояние  $O^+$ , в которое осуществляется оптический переход и  $\tilde{X}O^+$  – линейное, и вращательное возбуждение CN ( $X^2\Sigma^+$ ,  $v, J$ ), образующегося в реакции



невелико (средняя энергия вращательного возбуждения  $\bar{E}_{вр} = 350 \text{ см}^{-1}$ , см. [329] и сс.). Состояние (состояния), через которое осуществляется фотораспад по каналу (4.75), – изогнутое, и изменение геометрии в процессе: оптический переход в линейное состояние – неадиабатический переход в изогнутое состояние – распад этого состояния приводит к очень сильному вращательному возбуждению CN ( $X^1\Sigma^+$ ,  $v, J$ )  $\bar{E}_{вр} = 3300 \text{ см}^{-1}$  (см. [329] и сс.).

Спектральная область  $\lambda = 210 \div 114,5 \text{ нм}$ ,  $E = 9,5 \div 10,87 \text{ эВ}$  [87, 274, 302]. Отнесение некоторых полос поглощения в этой области спектра приведено на рис. 4.39. Никакими данными об абсолютных квантовых выходах продуктов фотораспада ICN в этой области спектра мы не располагаем. Известно только, что при  $\lambda = 200 \text{ нм}$  среди продуктов фотораспада ICN имеются CN ( $A^2\Pi$ ), а при  $\lambda = 193 \text{ нм}$  – CN ( $B^2\Sigma^+$ ) (см. [87, 274, 302] и сс.) Имеются данные об относительных квантовых выходах этих продуктов, однако не все спектры поглощения и возбуждения люминесценции измерялись при одинаковом спектральном разрешении (см. [87, 302] и сс.). Поэтому сделать какие-либо выводы даже о конкуренции этих двух процессов фотораспада ICN затруднительно.

#### 4.12.2. Бромистый циан BrCN [87, 302, 327, 359]

Спектр поглощения BrCN приведен на рис. 4.40. В спектральной области  $\lambda = 170 \div 105 \text{ нм}$  он измерен с хорошей, но неизвестной точностью (см. [302] и сс.). Для области спектра  $\lambda = 290 \div 190 \text{ нм}$  мы располагаем только данными, приведенными на

рис. 4.40, а, поэтому их достоверность неизвестна. Никакими сведениями об абсолютных квантовых выходах продуктов фотораспада BrCN мы не располагаем. Имеются только сведения о колебательно-вращательном возбуждении радикалов CN ( $X^2\Sigma^+$  и  $B^2\Pi$ ) (см. [327] и сс.), а также об относительных квантовых выходах образования CN ( $B$ ) [87, 302]. Фотораспад BrCN на CN ( $B$ ) + Br ( $Br^*$ ) обнаружен при  $\lambda \leq 150 \text{ нм}$ , относительный квантовый выход образования CN ( $B$ ) сильно зависит от энергии фотона [302].

#### 4.12.3 Хлористый циан ClCN [211, 259, 301]

Количественные данные о спектрах поглощения имеются только для спектральной области  $\lambda = 139 \div 122 \text{ нм}$ , точность их неизвестна. Данными о сечении поглощения в А- и  $\alpha$ -полосах ClCN [48, с. 245; 259] мы не располагаем. О процессах фотораспада ClCN известно очень мало. Обнаружен фотораспад ClCN на CN ( $B^2\Pi$ ) + Cl ( $Cl^*$ ), относительный квантовый выход CN ( $B$ ) при  $\lambda = 140 \div 125 \text{ нм}$  изменяется слабо, не более чем в 2 раза [302]. Имеются сведения о колебательно-вращательном возбуждении CN ( $X, B$ ) (см. [211, 301] и сс.).

#### 4.12.4. Фтористый циан FCN [48, с. 245; 80]

Все имеющиеся в нашем наличии сведения о фотопроцессах в FCN приведены в табл. 4.11.



# ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П.1. Процессы фотораспада двух-, трехатомных молекул

Номер реакции	Фотопроцесс	Обозначение квантового выхода	$\lambda$ , нм	Квантовый выход	Ограничения: давление, Па; темпера- тура, К; спектраль- ное разрешение $\Delta \lambda$ , нм	Категория данных, погрешность, Примеча- ния	Литература
(3.1)	$H_2(X^1\Sigma_g^+) + h\nu \rightarrow H(1^2S) + H(2^2S, 2^2P)$	—	—	См. § 3.2	См. § 3.2	См. § 3.2	—
	$N_2(X^1\Sigma_g^+) + h\nu \rightarrow 2N$	—	—	См. п. 3.3.1	См. п. 3.3.1	См. п. 3.3.1	—
(3.42)	$O_2(X^3\Sigma_g^-) + h\nu \rightarrow 2O(^3P)$	$\Phi_{O(^3P)}^{O_2}(\lambda)$	184,9 242,4–175,9	2,0 2,0	См. п. 3.4.1 То же	Р Д <sup>а</sup> Р Д	[420] См. п. 3.4.1
(3.43)	$O_2(X^3\Sigma_g^-) + h\nu \rightarrow O(^3P) + O(^1D)$	$\Phi_{O(^1D)}^{O_2}(\lambda)$	177–116	Рис. 3.12	См. п. 3.4.1	Р Д, погрешность $\pm 10\%$	[283] См. п. 3.4.1
			175,9–162,6 162,6–158,5 175,9–140	1,00–0,03 $\geq 0,97$	То же "	Р Д Р Д	[60] [60]
(3.42)– (3.45)	$O_2(X^3\Sigma_g^-) + h\nu \rightarrow 2O$	$\varphi_{O_2}(\lambda)$	165–115	0,98 <sup>+0,02</sup> –0,03 1,00	См. п. 3.4.1	См. п. 3.4.1 Р Д	[69] [283]
(3.46)– (3.47)	$O_2(X^3\Sigma_g^-) + h\nu \rightarrow O(^1S) + O$	$\Phi_{O(^1S)}^{O_2}(\lambda)$	121–80	Рис. 3.12	См. п. 3.4.1 и рис. 3.12	Р Д	[6, 278]
(3.56)	$I_2(XO_g^+) + h\nu \rightarrow 2I(5p^5^2P_{3/2})$	$\Phi_I^{I_2}(\lambda)$	803,8–630 630–500	См. п. 3.5.2 Рис. 3.18	См. п. 3.5.2 $p_{N_2} \leq 50, p_{I_2} < 2$ { $T=293$ } $\Delta \lambda =$ $= (3 \pm 14)$ нм	См. п. 3.5.2 Р Д	[120]
			500–420	Табл. 3.5	$T = 380 \pm 3$	Р Д $\leq 12\%$	См. п. 3.5.2 [403]
				$\Phi_I^{I_2}(\lambda) =$ $= 2 - \Phi_{I^*}^{I_2}(\lambda)$			
(3.57)	$I_2(XO_g^+) + h\nu \rightarrow I(5p^5^2P_{1/2}) + I(5p^5^2P_{3/2})$	$\Phi_{I^*}^{I_2}(\lambda)$	500–420 266,2	Табл. 3.5 1,0	$T = 380 \pm 3$ $T = ?$	Р Д, $\leq 12\%$	[403] [144]
(3.56)– (3.58)	$I_2(XO_g^+) + h\nu \rightarrow 2I(5p^5^2P_J)^6$	$\varphi_{I_2}(\lambda)$	420–203	1,00	—	Р Д	См. п. 3.5.2
(3.82)	$Br_2(XO_g^+) + h\nu \rightarrow 2Br(4p^5^2P_{3/2})$	$\Phi_{Br}^{Br_2}(\lambda)$	600–510,7	1,0	$T > 300$ для $\lambda = 600$ нм, $T < 300$ для $\lambda = 510$ нм	Р Д, $< 10\%$	См. п. 3.6.1



Номер реакции	Фотопроцесс	Обозначение квантового выхода	$\lambda$ , нм	Квантовый выход	Ограничения: давление, Па; температура, К; спектральное разрешение $\Delta \lambda$ , нм	Категория данных, погрешность, примечания	Литература
			510,7–434	Рис. 3.23	$T = 300 \Phi_{Br_2}^{Br_2^*}(\lambda) = 2 - \Phi_{Br_2^*}^{Br_2}(\lambda)$	Р Д	См. п. 3.6.1
(3.83)	$Br_2(XO_g^*) + h\nu \rightarrow Br(4p^5 2p_{1/2}) + Br(4p^5 2p_{3/2})$	$\Phi_{Br_2^*}^{Br_2}(\lambda)$	510,7–434	Рис. 3.23	$T = 300$	Р Д	См. п. 3.6.1
(3.82)– (3.84)	$Br_2(XO_g^*) + h\nu \rightarrow 2 Br(4p^5 2p_J)^6$	$\varphi_{Br_2}(\lambda)$	434–175	1,0	–	Р Д, < 10%	См. п. 3.6.1
(3.96)	$Cl_2(XO_g^*) + h\nu \rightarrow 2 Cl(3p^5 2p_{3/2})$	$\Phi_{Cl_2}^{Cl_2}(\lambda)$	350–250 500–479	2,0 2,0	– –	Р Д, 10%, точность уменьшается при уменьшении $\lambda$	См. п. 3.7.1
(3.96)– (3.98)	$Cl_2(XO_g^*) + h\nu \rightarrow 2 Cl(3p^5 2p_J)^6$	$\varphi_{Cl_2}(\lambda)$	500–146	1,0	–	< 1%, при повышении $T$ . $\lambda_{min} = 146$ нм следует увеличить	См. п. 3.7.1
(3.120)– (3.122)	$F_2(X^1\Sigma_g^+) + h\nu \rightarrow 2 F(2p^5 2p_J)^6$	$\varphi_{F_2}(\lambda)$	> 111	1,0	–	Р Д, < 1%, при повышении $T$ $\lambda_{min} = 111$ нм следует увеличить	См. § 3.8
(3.128)	$IBr(XO^*) + h\nu \rightarrow I(5p^5 2p_{3/2}) + Br(4p^5 2p_{3/2})$	$\varphi_{128}(\lambda)$	682–662	1,0	$T \rightarrow 0$	Р Д, < 1%, при повышении $T$ границы смещаются	См. п. 3.9.1
			662–595 595–588	> 0,97 1,0	$T = 293$ $T \rightarrow 0$	Р Д, < 1%, при повышении $T$ границы смещаются	См. п. 3.9.1 См. п. 3.9.1
			588–545 545–445	$\varphi_{128}(\lambda) = 1 - \Phi_{Br_2^*}^{IBr}(\lambda)$ Рис. 3.33	$p > 10^5, T = 300$	–	См. п. 3.9.1
(3.129)	$IBr(XO^*) + h\nu \rightarrow I(5p^5 2p_{3/2}) + Br(4p^5 2p_{1/2})$	$\Phi_{Br_2^*}^{IBr}(\lambda)$	545–445	Рис. 3.33	$p > 10^5, T = 300$	–	См. п. 3.9.1
(3.128)– (3.131)	$IBr(XO^*) + h\nu \rightarrow I(5p^5 2p_J) + Br(4p^5 2p_J)^6$	$\varphi_{IBr}(\lambda)$	682–200	1,0	$T = 293$	При повышении $T$ границы смещаются	См. п. 3.9.1



Номер реакции	Фотопроцесс	Обозначение квантового выхода	$\lambda$ , нм
(3.140)	$\text{ICl}(\text{XO}^*) + h\nu \rightarrow \text{I}(5p^5 \ ^2P_{3/2}) + \text{Cl}(3p^5 \ ^2P_{3/2})$	$\Phi_{140}(\lambda)$	574–552
(3.140)– –(3.143)	$\text{ICl}(\text{XO}^*) + h\nu \rightarrow \text{I}(5p^5 \ ^2P_J) + \text{Cl}(3p^5 \ ^2P_J)$	$\Phi_{\text{ICl}}(\lambda)$	548–190
(3.154)– –(3.157)	$\text{IF}(\text{XO}^*) + h\nu \rightarrow \text{I}(5p^5 \ ^2P_J) + \text{F}(2p^5 \ ^2P_J)^6$	$\Phi_{\text{IF}}(\lambda)$	447–242
(3.166)– –(3.168)	$\text{BrCl}(\text{XO}^*) + h\nu \rightarrow \text{Br}(4p^5 \ ^2P_J) + \text{Cl}(3p^5 \ ^2P_J)^6$	$\Phi_{\text{BrCl}}(\lambda)$	529–207
(3.185)– –(3.186)	$\text{BrF}(\text{XO}^*) + h\nu \rightarrow \text{Br}(4p^5 \ ^2P_J) + \text{F}(2p^5 \ ^2P_J)^6$	$\Phi_{\text{BrF}}(\lambda)$	406,5–210
(3.195)– –(3.196)	$\text{ClF}(\text{XO}^*) + h\nu \rightarrow \text{Cl}(3p^5 \ ^2P_J) + \text{F}(2p^5 \ ^2P_J)^6$	$\Phi_{\text{ClF}}(\lambda)$	446–300
(3.203)	$\text{HI}(\text{XO}^*) + h\nu \rightarrow \text{H}(1s \ ^2S) + \text{I}(5p^5 \ ^2P_{3/2})$	$\Phi_{\text{I}}^{\text{HI}}(\lambda)$	312,5–217,4
			200–185
(3.204)	$\text{HI}(\text{XO}) + h\nu \rightarrow \text{H}(1s \ ^2S) + \text{I}(5p^5 \ ^2P_{1/2})$	$\Phi_{\text{I}^*}^{\text{HI}}(\lambda)$	312,5–217,4
(3.207)– –(3.208)	$\text{HBr}(\text{XO}^*) + h\nu \rightarrow \text{H}(1s \ ^2S) + \text{Br}(4p^5 \ ^2P_J)$	$\Phi_{\text{HBr}}(\lambda)$	330–150
			150–108
(3.210)– –(3.212)	$\text{HCl}(\text{XO}^*) + h\nu \rightarrow \text{H}(1s \ ^2S) + \text{Cl}(3p^5 \ ^2P_J)^6$	$\Phi_{\text{HCl}}(\lambda)$	280–122

Квантовый выход	Ограничения: давление, Па; темпера- тура, К; спектраль- ное разрешение $\Delta \lambda$ , нм	Категория данных, погрешность, Примеча- ния	Литература
1,0	$T > 293$	Р Д, < 1%, при уменьшении $T$ длин- новолновая граница "синее"	См. п. 3.9.2
1,0	–	–	См. п. 3.9.2
1,0	$T > 293$	При уменьшении $T$ длинноволновая граница может "синеть"	См. п. 3.9.3
1,0	–	–	См. пп. 3.9.2– –3.9.4
1,0	–	–	См. пп. 3.9.3– –3.9.5
1,0	–	–	См. пп. 3.9.2– –3.9.6
Рис. 3.41	$T = 293$ $\Phi_{\text{I}}^{\text{HI}}(\lambda) = \{\sigma_{\text{I}\Pi}^{\text{HI}}(\lambda) +$ $+ \sigma_{\text{I}\Pi}^{\text{HI}}(\lambda)\} \{\sigma_{\text{HI}}(\lambda)\}^{-1}$	Р Д	См. п. 3.10.2
1,0	–	Р Д	См. п. 3.10.2
Рис. 3.41	$T = 293$ $\Phi_{\text{I}^*}^{\text{HI}}(\lambda) =$ $= \sigma_{\text{I}\Pi_0}^{\text{HI}} / \sigma_{\text{HI}}(\lambda)$	Р Д	См. п. 3.10.2
1,00	–	Р Д	См. п. 3.10.3
1,00	$T = 293$	Р Д, < 1%, при пони- жении $T$ точность мо- жет ухудшаться	См. п. 3.10.3 См. п. 3.10.3 и [334]
1,00	$T = 293$	То же	См. п. 3.10.4 и [336]



Номер реакции	Фотопроцесс	Обозначение квантового выхода	$\lambda$ , нм
(3.212)– –(3.213)	$\text{HF} (X^1\Sigma^+) + h\nu \rightarrow \text{H} (1s^2S) + \text{F} (2p^5^2P_J)^6$	$\varphi_{\text{HF}} (\lambda)$	211,6–113
(3.214)– –(3.216)	$\text{CO} (X^1\Sigma^+) + h\nu \rightarrow \text{C} (^3P) + \text{O} (^3P)$	$\varphi_{\text{CO}} (\lambda)$	107,6–97, кроме $\lambda =$ $= 106,31$ 106,31
(3.217)– –(3.219)	$\text{NO} (X^2\Pi) + h\nu \rightarrow \text{N} (^4S, ^2D) + \text{O} (^3P, ^1D)$	$\varphi_{\text{NO}} (\lambda)$	191–138,8
(4.2)	$\text{H}_2\text{O} (\tilde{X}^1A_1) + h\nu \rightarrow \text{H} (1s^2S) + \text{OH} (X^2\Pi)$	$\Phi_{\text{OH}(X)}^{\text{H}_2\text{O}} (\lambda)$	177–155
(4.3)	$\text{H}_2\text{O} (\tilde{X}^1A_1) + h\nu \rightarrow \text{H}_2 (X^1\Sigma_g^+) + \text{O} (^1D)$	$\Phi_{\text{O}(^1D)}^{\text{H}_2\text{O}}$	177–145  145–105
		$\Phi_{\text{O}(^1D)}^{\text{H}_2\text{O}} (\lambda)$	121,6
(4.4)	$\text{H}_2\text{O} (\tilde{X}^1A_1) + h\nu \rightarrow \text{H} (1s^2S) + \text{OH} (A^2\Sigma^+)$	$\Phi_{\text{OH}(A)}^{\text{H}_2\text{O}} (\lambda)$	134–90
(4.5)	$\text{H}_2\text{O} (\tilde{X}^1A_1) + h\nu \rightarrow \text{H}_2 (X^1\Sigma_g^+) + \text{O} (^1S)$	$\Phi_{\text{O}(^1S)}^{\text{H}_2\text{O}} (\lambda)$	–
(4.6)	$\text{H}_2\text{O} (\tilde{X}^1A_1) + h\nu \rightarrow 2\text{H} (1s^2S) + \text{O} (^3P)$	$\varphi_6 (\lambda)$	121,6
(4.9)	$\text{H}_2\text{S} (\tilde{X}^1A_1) + h\nu \rightarrow \text{H} (1s^2S) + \text{SH} (X^2\Pi)$	$\Phi_{\text{HS}(X)}^{\text{H}_2\text{S}} (\lambda)$	193; 206–210 222; 237; 248
(4.16)	$\text{H}_2\text{Se} (\tilde{X}^1A_1) + h\nu \rightarrow \text{H} (1s^2S) + \text{SeH} (X^2\Pi)$	$\Phi_{\text{SeH}(X)}^{\text{H}_2\text{Se}} (\lambda)$	228,8; 253,7
	$\text{HCN} (\tilde{X}^1\Sigma^+) + h\nu \rightarrow \text{H} (1s^2S) +$ $+ \text{CN} (X^2\Sigma^+, A^2\Pi, B^2\Sigma^+)$	$\varphi_{\text{HCN}} (\lambda)$	180–130
	$\text{HCN} (\tilde{X}^1\Sigma^+) + h\nu \rightarrow$ $\rightarrow \text{H} (1s^2S) + \text{CN} (X^2\Sigma^+)$	$\Phi_{\text{CN}(X)}^{\text{HCN}} (\lambda)$	184–180
	$\text{HCN} (\tilde{X}^1\Sigma^+) + h\nu \rightarrow \text{H} (1s^2S) +$ $+ \text{CN} (A^2\Pi)$	$\Phi_{\text{CN}(A)}^{\text{HCN}} (\lambda)$	147–105

Квантовый выход	Ограничения: давление, Па; темпера- тура, К; спектраль- ное разрешение $\Delta \lambda$ , нм	Категория данных, погрешность, Примеча- ния	Литература
1,00	–	Р Д, < 1%, при $T > 293$ точность может ухудшаться	См. п. 3.10.5
1,0–0,9	$T = 300$	См. § 3.11	См. § 3.11
0,6	См. § 3.11	То же	См. § 3.11
Рис. 3.52	$\varphi_{\text{NO}} (\lambda) = 1 - \Phi_{\text{л}}^{\text{NO}} (\lambda)$ $T = 293, p < 4$	См. § 3.11, 3.12	См. § 3.12.1
1,00	См. § 4.1	Р Д	[70]
$< 3 \cdot 10^{-3}$	См. § 4.1 $T = 293$	Р Д	[392]
$\sim 0,11$	См. § 4.1 $T = 293$	См. § 4.1	[392]
0,10±0,05	См. § 4.1 $T = 293$	Р Д	[381]
Рис. 4.5	$T = 293$ , см. § 4.1	См. § 3.11, 4.1	См. § 4.1
–	–	–	См. § 4.1
0,12±0,06	$T = 293$ , см. § 4.1	См. § 4.1	[381]
1,0	$p_M < 5 \cdot 10^7$ См. § 4.2	Р Д	[182, 416]
1,0 ± ?	$T = 293$	См. § 4.2	[164]
1,00	См. § 4.3	Р Д	См. § 4.3
1,0	См. § 4.3		См. § 4.3
Рис. 4.9	См. § 4.3	См. § 4.3	[285]



Номер реакции	Фотопроцесс	Обозначение квантового выхода	$\lambda$ , нм
	$\text{HCN}(\tilde{X}^1\Sigma^+) + h\nu \rightarrow \text{H}(1s^2S) +$ $+ \text{CN}(B^2\Sigma^+)$	$\Phi_{\text{CN}(B)}^{\text{HCN}}(\lambda)$	145–105
(4.17)	$\text{CO}_2(\tilde{X}^1\Sigma_g^+) + h\nu \rightarrow \text{CO}(X^1\Sigma^+) + \text{O}(^3P)$	$\Phi_{\text{O}}^{\text{CO}_2}(\lambda)$	184,9
		$\Phi_{\text{CO}}^{\text{CO}_2}(\lambda)$	184,9
(4.17)– –(4.18)	$\text{CO}_2(\tilde{X}^1\Sigma_g^+) + h\nu \rightarrow \text{CO}(X^1\Sigma^+) +$ $+ \text{O}(^3P, ^1D)$	$\eta\Phi_{\text{CO}}^{\text{CO}_2}$	175–185 150–167 150–167 167–160 160–155 155–150 150–143 143–124
		$\Phi_{\text{CO}}^{\text{CO}_2}(\lambda)$	147 147
(4.17)– –(4.19)	$\text{CO}_2(\tilde{X}^1\Sigma_g^+) + h\nu \rightarrow \text{CO}(X^1\Sigma^+) +$ $+ \text{O}(^3P, ^1D, ^1S)$	$\Phi_{\text{O}}^{\text{CO}_2}(\lambda)$	147–120
(4.18)	$\text{CO}_2(X^1\Sigma_g^+) + h\nu \rightarrow \text{CO}(X^1\Sigma^+) +$ $+ \text{O}(^1D)$		167–155
		$\Phi_{\text{O}(^1D)}^{\text{CO}_2}(\lambda)$	
(4.17)– –(4.19)		$\Phi_{\text{CO}}^{\text{CO}_2}(\lambda)$	123,6
		$\varphi_{\text{CO}_2}(\lambda)$	167–124
(4.19)	$\text{CO}_2(\tilde{X}^1\Sigma_g^+) + h\nu \rightarrow \text{CO}(X^1\Sigma^+) +$ $+ \text{O}(^1S)$	$\Phi_{\text{O}(^1S)}^{\text{CO}_2}(\lambda)$	126–80

Квантовый выход	Ограничения: давление, Па; темпера- тура, К; спектраль- ное разрешение $\Delta\lambda$ , нм	Категория данных, погрешность, Примеча- ния	Литература
Рис. 4.9	См. § 4.3	См. § 4.3	[285]
$1,0 \pm ?$	$p = (40+5) \cdot 10^5$ { $T = 293$ }	–	[159]
$1,08 \pm 0,12$	$p = 2,6 \cdot 10^2 + 10^5$ { $T = 293$ }	–	[269]
$1,00 \pm 0,25$	$p = 4 \cdot 10^3 + 2 \cdot 10^5$	–	[241]
$0,49 \pm 0,54$	$p = 23 + 480$	–	[241]
$0,53 \pm 0,10$	$p = 220 + 6,5 \cdot 10^3$	$T = 293$ –	[242]
$0,62 \pm 0,06$	$p = 6,5 \cdot 10^2 + 3,9 \cdot 10^4$ $T = 293$	Р Д	[63]
$0,50 \pm 0,10$			[63]
$0,42 \pm 0,10$			[69]
$0,65 \pm 0,10$	$p = 6,5 \cdot 10^2 + 3,9 \cdot 10^4$ $T = 293$	Р Д	[69]
$0,47 \pm 0,10$			[69]
$0,65 \pm 0,05$	$p = 6,5 \cdot 10^2 + 3,9 \cdot 10^4$ $T = 293$	Р Д	[69]
$0,75 \pm 0,15$	$p = 6,5 \cdot 10^2 - 3,9 \cdot 10^4$ { $T = 293$ }	–	[242]
$0,6 - 0,72$	$p = 6,5 \cdot 10^2 - 10^5$ { $T = 293$ }	–	[360]
$1,0 \pm 0,1$	$p_{\text{CO}_2} \rightarrow 0$ { $T = 293$ }	Р Д	[379]
$> 0,55$	$p = 6,5 + 3,9 \cdot 10^4$ $T = 293$	Р Д	[63]
Рис. 4.13	$p < 130$ $T = 293$	–	[378]
$0,75 \pm 0,06$	$p = 6,5 \cdot 10^2 + 3,9 \cdot 10^4$ $T = 293$	Р Д	[69]
$1,0_{-0,1}$	$p < 13, T = 293$	Р Д	[63, 69]
Рис. 4.13	$p < 130, T = 293$	Р Д	[5, 277, 378]



Номер реакции	Фотопроцесс	Обозначение квантового выхода	$\lambda$ , нм	Квантовый выход	Ограничения: давление, Па; темпера- тура, К; спектраль- ное разрешение $\Delta \lambda$ , нм	Категория данных, погрешность, Примеча- ния	Литература
(4.20)	$\text{CO}_2 (\tilde{X}^1\Sigma_g^+) + h\nu \rightarrow \text{CO} (a^3\Pi) + \text{O} (^3P)$	$\Phi_{\text{CO}(a)}^{\text{CO}_2} (\lambda)$	108–88	Рис. 4.13	$p < 130, T = 293$	Р Д	[276]
(4.48)	$\text{N}_2\text{O} (\tilde{X}^1\Sigma^+) + h\nu \rightarrow \text{N}_2 (X^1\Sigma_g^+) + \text{O} (^1D)$	$\varphi_{48} (\lambda)$	210–175	1,0 <sub>-0,05</sub>	$p < 2,6 \cdot 10^4$ $T = 293$	Р Д	[68]
		$^H\varphi_{48}$	175–170 170–163 163–160 160–155	0,8 $\pm$ 0,2 0,75 $\pm$ 0,35 0,1 $\pm$ 0,2 -0,1 0,8 $\pm$ 0,1	$p = 2,6 \cdot 10^2 + 2,6 \cdot 10^4$ $T = 293$		[68, 69]
		$\Phi_{\text{O}(^1D)}^{\text{N}_2\text{O}} (\lambda)$	147 150–110 123,6	< 0,55 Рис. 4.21 0,18 $\pm$ 0,05	( $T = 293$ ), См. § 4.5	– См. § 4.5 Р Д	[440] См. § 4.5 [69]
(4.51)	$\text{N}_2\text{O} (\tilde{X}^1\Sigma^+) + h\nu \rightarrow \text{N}_2 (X^1\Sigma_g^+) + \text{O} (^1S)$	$\Phi_{\text{O}(^1S)}^{\text{N}_2\text{O}} (\lambda)$	172–99 150–110	Рис. 4.20 Рис. 4.21	$p_{\text{N}_2\text{O}} = 13+40$ $p_{\text{Xe}} = 10^3, T = 293$ { $T = 293$ } См. § 4.5	Р Д См. § 4.5 См. § 4.5	[5] [104]
(4.52)	$\text{N}_2\text{O} (\tilde{X}^1\Sigma^+) + h\nu \rightarrow \text{NO} (X^2\Pi) + \text{N} (^2D)$	$\Phi_{\text{N}(^2D)}^{\text{N}_2\text{O}} (\lambda)$	150–110 170–155	Рис. 4.21	{ $T = 293$ } См. § 4.5 $p_{\text{N}_2\text{O}} \approx 6,5 \cdot 10$ { $T=293$ }	См. § 4.5	[104] [68]
(4.53)	$\text{N}_2\text{O} (\tilde{X}^1\Sigma^+) + h\nu \rightarrow \text{N}_2 (A^3\Sigma_u^+) + \text{O} (^3P)$	$\Phi_{\text{N}_2(A)}^{\text{N}_2\text{O}} (\lambda)$	150–110	Рис. 4.21	{ $T = 293$ } См. § 4.5	См. § 4.5	[104]
(4.54)	$\text{N}_2\text{O} (\tilde{X}^1\Sigma_g^+) + h\nu \rightarrow \text{N}_2 (B^3\Pi_g) + \text{O} (?)$	$\Phi_{\text{N}_2(B)}^{\text{N}_2\text{O}} (\lambda)$	124–104	–	–	–	См. § 4.5
(4.56)	$\text{NO}_2 (\tilde{X}^2A_1) + h\nu \rightarrow \text{NO} (X^2\Pi) + \text{O} (^3P)$	$\Phi_{\text{O}(^3P)}^{\text{NO}_2} (\lambda)$	420–290	Рис. 4.23	$p_M < 4 \cdot 10^6, T = 293$	Р Д См. п. 4.6.1	См п. 4.6.1
	$\text{NO}_2 (\tilde{X}^2A_1) + h\nu \rightarrow \text{NO} (?) + \text{O} (^3P)$	$^H\Phi_{\text{O}(^3P)}^{\text{NO}_2}$	180–190 170–180 162–170 160–162 155–160	0,46 $\pm$ 0,06 0,15 $\pm$ 0,04 0,3 $\pm$ 0,1 0,20 $\pm$ 0,07 0,3 $\pm$ 0,1	$p_{\text{NO}_2} = 13+130$ $T = 293$		[70]
(4.57)	$\text{NO}_2 (\tilde{X}^2A_1) + h\nu \rightarrow \text{NO} (X^2\Pi) + \text{O} (^1D)$	$\Phi_{\text{O}(^1D)}^{\text{NO}_2} (\lambda)$	252	0,07			



Номер реакции	Фотопроцесс	Обозначение квантового выхода	$\lambda$ , нм	Квантовый выход	Ограничения: давление, Па; темпера- тура, К; спектраль- ное разрешение $\Delta \lambda$ , нм	Категория данных, погрешность, Примеча- ния	Литература
			249,3 248 246 244,8 242,3 239,3 237,5	0,04 0,07 0,07 0,12 0,52 0,36 0,43	{ $T = 293$ }	См. п. 4.6.1	[413]
	$\text{NO}_2 (\tilde{X}^2A_1) + h\nu \rightarrow \text{NO} (?) + \text{O} (^1D)$	$\Phi_{\text{O} (^1D)}^{\text{NO}_2}$	190–180 180–170 170–162 162–160 160–155	$0,43 \pm 0,05$ $0,7 \pm 0,1$ $0,6 \pm 0,1$ $0,7 \pm 0,1$ $0,75 \pm 0,15$	$p_{\text{NO}_2+\text{NO}_4} = 13+130$		[70]
	$\text{O}_3 (\tilde{X}^1A_1) + h\nu \rightarrow \text{O}_2 (X^3\Sigma_g^-) + \text{O} (^3P)$	$\Phi_{\text{O}_2(X)}^{\text{O}_3} (\lambda)$	630–570  578,532	1,0  1,0	$p = 3 \cdot 10^3 + 2,6 \cdot 10^4$ $T = 278 + 298$ $p = 2,6 \cdot 10^2$ $T = 293$	Р Д  Р Д	[131]  [319]
	$\text{O}_3 (\tilde{X}^1A_1) + h\nu \rightarrow \text{O}_2 (?) + \text{O} (^3P)$	$\Phi_{\text{O} (^3P)}^{\text{O}_3} (\lambda)$	334	$1,0 \pm ?$	$p = 3 \cdot 10^3 + 2,6 \cdot 10^4$ $T = 278 + 298$		[48, с. 283]
	$\text{O}_3 (\tilde{X}^1A_1) + h\nu \rightarrow \text{O}_2 (a^1\Delta_g) + \text{O} (^1D)$	$\Phi_{\text{O}_2(a)}^{\text{O}_3} (\lambda)$	308 266 253,7 248	$0,79 \pm 0,02$ $0,88 \pm 0,02$ $0,92 \pm 0,04$ $0,94 \pm 0,01$ $0,85 \pm 0,02$ $0,91 \pm 0,03$ $0,99 \pm 0,01$	См. § 4.7	Р Д	[206] [121] [151] [206] [86] [433] [85]
	$\text{O}_3 (\tilde{X}^1A_1) + h\nu \rightarrow \text{O}_2 (?) + \text{O} (^3P)$	$\Phi_{\text{O} (^3P)}^{\text{O}_3} (\lambda)$	334–275	Рис. 4.29,  $1 - \Phi_{\text{O} (^1D)}^{\text{O}_3} (\lambda)$	$T = 293$	Р Д при  $\lambda < 300$ нм и $\lambda > 320$ нм	См. § 4.7
	$\text{O}_3 (\tilde{X}^1A_1) + h\nu \rightarrow \text{O}_2 (a^1\Delta_g, b^1\Sigma_g^+) + \text{O} (^1D)$	$\Phi_{\text{O} (^1D)}^{\text{O}_3} (\lambda)$	334–275	Рис. 4.29	$T = 293$	Р Д при $\lambda < 300$ нм	[254, 297] См. § 4.7
	$\text{O}_3 (\tilde{X}^1A_1) + h\nu \rightarrow \text{O}_2 (?) + \text{O} (^1S)$	$\Phi_{\text{O} (^1S)}^{\text{O}_3} (\lambda)$	240–170	$< 10^{-3}$	–	Р Д	[286]



Номер реакции	Фотопроцесс	Обозначение квантового выхода	$\lambda$ , нм	Квантовый выход	Ограничения: давление, Па; темпера- тура, К; спектральное разрешение $\Delta \lambda$ , нм	Категория данных, погрешность, Примеча- ния	Литература
	$\text{OCS}(\tilde{X}^1\Sigma^+) + h\nu \rightarrow \text{CO}(X^1\Sigma^+) + \text{S}(?)$	$\Phi_{\text{CO}}^{\text{OCS}}(\lambda)$	253,7–288	$0,9 \pm ?$	—	—	[374]
			253,7	$0,72 \pm ?$			
			230,0	$0,66 \pm ?$	$p = 3,2 \cdot 10^2 + 13,6 \cdot 10^2$ ,	См. § 4.9	[358]
			225,8	$0,74 \pm ?$	$T = 297$		
				$0,75 \pm ?$			
(4.70)	$\text{OCS}(\tilde{X}^1\Sigma^+) + h\nu \rightarrow \text{CO}(X^1\Sigma^+) + \text{S}(^3P)$	$\Phi_{\text{S}(^3P)}^{\text{OCS}}(\lambda)$	253,7; 288	$1 - \Phi_{\text{S}(^1D)}^{\text{OCS}}(\lambda)$	$p < 10^5$ , $T = 300$	См. § 4.9	[118]
			248	$0,0 \pm ?$	$p = 5 \{ T = 293 \}$	См. § 4.9	[417]
			253,7; 288	$0,24 \pm ?$	$p = 1,3 \cdot 10^4 + 8 \cdot 10^4$ $\{ T = 300 \}$	См. § 4.9	[374]
(4.71)	$\text{OCS}(\tilde{X}^1\Sigma^+) + h\nu \rightarrow \text{CO}(X^1\Sigma^+) + \text{S}(^1D)$	$\Phi_{\text{S}(^1D)}^{\text{OCS}}(\lambda)$	253,7; 288	$0,74 \pm ?$	$p < 10^5$ , $T = 300$	См. § 4.9	[118]
			248	$1,0 \pm ?$	$p = 5 \{ T = 293 \}$	См. § 4.9	[417]
(4.72)	$\text{OCS}(\tilde{X}^1\Sigma^+) + h\nu \rightarrow \text{CO}(X^1\Sigma^+) + \text{S}(^1S)$	$\Phi_{\text{S}(^1S)}^{\text{OCS}}(\lambda)$	170–110	Рис. 4.33, а	$p_{\text{Ar}} = 6,5 \cdot 10^2$ , $T = 293$	—	[105]
			157,7	$1,00^\Gamma$	$p = 6,5 \cdot 10^4$ , $T = 232 + 425$	—	[106]
			161	$0,63 - 0,70^\Delta$	$p = 6,5 \cdot 10^4$ , $T = 232 + 425$	—	[106]
			164	$0,23 - 0,29^\Delta$		—	
			167	$0,12 - 0,19^\Delta$		—	
			170	$0,07 - 0,13^\Delta$		—	
	$\text{CS}_2(\tilde{X}^1\Sigma_g^+) + h\nu \rightarrow \text{CS}(X^1\Sigma^+) + \text{S}(^3P)$	$\Phi_{\text{S}(^3P)}^{\text{CS}_2}(\lambda)$	193	$0,2 \pm 0,12$	—	В предположении,	[436a]
				$\sim 0,85$	—	что	[82]
				$\sim 0,5$	—	$\Phi_{\text{S}(^3P)}^{\text{CS}_2}(\lambda) +$	[255]
				$\sim 0,4$	—	$+ \Phi_{\text{S}(^1D)}^{\text{CS}_2}(\lambda) = 1$	[309]
				$0,74 \pm 0,08$	—		[107]
	$\text{CS}_2(\tilde{X}^1\Sigma_g^+) + h\nu \rightarrow \text{CS}(A^1\Pi) + \text{S}$	$\Phi_{\text{CS}(A)}^{\text{CS}_2}(\lambda)$	170–110	$< 0,07$	—	—	[105, 282]
	$\rightarrow \text{CS}(?) + \text{S}(^1S)$	$\Phi_{\text{S}(^1S)}^{\text{CS}_2}(\lambda)$	170–110	$< 0,05$	—	—	
	$\text{NOCl}(\tilde{X}^1A') + h\nu \rightarrow \text{NO}(X^2\Pi) +$ $+ \text{Cl}(^2P)^6$	$\varphi_{\text{NOCl}}(\lambda)$	630–356	$1,05 \pm 0,05$	$p < 8 \cdot 10^4$ $T = 295$	Р Д –1,00	[261]



Номер реакции	Фотопроцесс	Обозначение квантового выхода	$\lambda$ , нм
			546–409
			254
			254
			315–230
			250–180
		$^H\phi_{\text{NOCl}}$	178–163
			163–155
	$\text{NOBr}(\tilde{X}^1A') + h\nu \rightarrow \text{NO}(X^2\Pi) + \text{Br}(^2P_J)^6$	$\phi_{\text{NOBr}}(\lambda)$	337, 308, 249, 193
	$\text{ICN}(\tilde{X}^1\Sigma^+) + h\nu \rightarrow \text{I}(5p^5\ ^2P_{1/2}) + \text{CN}(X^2\Sigma^+)$	$\phi_{\text{I}^*}^{\text{ICN}}(\lambda)$	290–239,5
	$\text{ICN}(\tilde{X}^1\Sigma^+) + h\nu \rightarrow \text{I}(5p^6\ ^2P_{3/2}) + \text{CN}(X^2\Sigma^+)$	$\phi_{\text{I}}^{\text{ICN}}(\lambda)$	290–239,5

Примечание. В фигурных скобках приведены не вполне достоверные дан относятся к спектральной области  $\lambda = 135 + 123$  нм;  $^H$  — принято за эталонное определения ограничений описан в § 3.1.

Таблица П.2. Процессы рекомбинации с излучением фрагментов двух-, трехатом

Номер реакции	Реакция	Обозначение константы	$M$
(3.11)	$\text{H}(n=1) + \text{H}(n=2) \xrightarrow{(M)} \text{H}(C, E, F, B, X) + h\nu$	$k_{\text{хл}}^3$	—
(3.17)	$2\text{N}(^4S) \xrightarrow{(M)} \text{N}_2(B\ ^3\Pi_g, v'=0+11) \rightarrow \text{N}_2(A\ ^3\Sigma_u^+, v''=0+8) + h\nu$	$k_{\text{хл}}^2(\lambda, [M])$	He, N <sub>2</sub>
(3.18)	$2\text{N}(^4S) \xrightarrow{(M)} \text{N}_2(B'\ ^3\Sigma_u^-, v'=3+7) \rightarrow \text{N}_2(B\ ^3\Pi_g, v''=0+4) + h\nu$	$k_{\text{хл}}^2(\lambda, [M])$	N <sub>2</sub>

Квантовый выход	Ограничения: давление, Па; температура, К; спектральное разрешение $\Delta\lambda$ , нм	Категория данных, погрешность, примечания	Литература
$1,07 \pm 0,04$	—	Р Д –1,00	[333]
$0,98 \pm 0,01$	—	Р Д	[430]
$1,00 \pm 0,05$	—	Р Д	[51]
$1,00 \pm 0,05$	—	Р Д	[72]
$1,00 \pm 0,05$	—	Р Д	[59]
$\sim 0,1$	—	См. п. 3.12.1	[59]
$0,9^{+0,1}_{-0,3}$	—		[59]
1,0	—	Р Д	См. п. 4.11.2
Рис. 4.43	—	См. п. 4.12.1	См. п. 4.12.1
Рис. 4.43	—		
$\phi_{\text{I}}^{\text{ICN}}(\lambda) = 1 - \phi_{\text{I}^*}^{\text{ICN}}(\lambda)$			

ные;  $^a$  — РД — рекомендуемые данные;  $^6$  —  $J = 3/2, 1/2$ ;  $^b$  — ограничения по давлению значение;  $^d$  — первое значение относится к  $T = 232$  К, второе — к  $T = 425$  К. Способ

ных молекул

$k_{\text{хл}}^3$ , фотон·см <sup>6</sup> част. <sup>3</sup> ·с	$k_{\text{хл}}^2$ , фотон·см <sup>3</sup> част. <sup>2</sup> ·с	Ограничения: давление, Па; температура, К; спектральный интервал наблюдения	Категория данных, погрешность, примечание	Литература
$\leq 10^{-32}$	—	—		См. § 3.2
—	Рис. 3.8, а	$\left. \begin{array}{l} p_{\text{N}_2} = 14,6 \\ p_{\text{He}} = 1380, \\ T = 293 \\ p_{\text{N}_2} > 266 \\ T = 293 \end{array} \right\}$	Р Д, $\pm 30\%$	[16]
—	Рис. 3.8, б		Р Д, $\pm 30\%$	[16]



Номер реакции	Реакция	Обозначение константы	M	$k_{\text{хл}}^3$ , фотон·см <sup>6</sup>	$k_{\text{хл}}^2$ , фотон·см <sup>3</sup>	Ограничения: давление, Па; температура, К; спектральный интервал на- блюдения	Категория данных, по- грешность, примечание	Литература
				част. <sup>3</sup> ·с	част. <sup>2</sup> ·с			
(3.17)	См. выше	$k_{\text{хл}}^{2,\nu} ([M])$	He	—	Рис. 3.6, а, б	$p_{\text{He}} = 133+1600$ , $T = 293$	Р Д, ± 30%	[13]
(3.18)	См. выше	$k_{\text{хл}}^{2,\nu} ([M])$	He	—	Рис. 3.6, в	$p = 133+1600$ , $T = 293$	Р Д, ± 30%	[13]
(3.17)	См. выше	$k_{\text{хл}}^2 ([M])$	He, N <sub>2</sub>	—	$2,9 \cdot 10^{-17} p_{\text{He}}$ (давление в мм рт.ст.)	$p_{\text{N}_2} = 14,6$ , $p_{\text{He}} =$ $= 200 + 1600$ , $T = 293$ , $\lambda = 500+1050$ нм	Р Д, ± 30%	[16]
		$k_{\text{хл}}^2$	N <sub>2</sub>	—	$(7,0 \pm 1,4) \cdot 10^{-17}$	$p_{\text{N}_2} > 260$ , $T = 293$ , $\lambda = 500+1050$ нм	Р Д, ± 30%	[16]
		$k_{\text{хл}}^2$	N <sub>2</sub>	—	$3,1 \cdot 10^{-17}$	$p_{\text{N}_2} > 266$ , $T = 293$ , $\lambda = 500+1500$ нм	1	[438]
		$k_{\text{хл}}^2$	N <sub>2</sub>	—	$1,06 \cdot 10^{-17}$	$p_{\text{N}_2} > 266$ , $T = 293$ , $\lambda = 500+1500$ нм	1	[189]
		$k_{\text{хл}}^2$	N <sub>2</sub> , Ar	—	$7,3 \cdot 10^{-17}$	$p_{\text{N}_2} = 9,3$ , $p_{\text{Ar}} = 730$	1	[189]
(3.18)	См. выше	$k_{\text{хл}}^2$	N <sub>2</sub>	—	$0,18 \cdot 10^{-17}$	$p_{\text{N}_2} = 266$ , $T = 293$ , $\lambda = 500 + 1500$ нм	1	[189]
		$k_{\text{хл}}^2 ([M])$	Ar, N <sub>2</sub>	—	$2,9 \cdot 10^{-17}$	$p_{\text{N}_2} = 9,3$ , $p_{\text{Ar}} = 740$ , $\lambda = 500 + 1500$ нм, $T = 293$	1	[189]
(3.19)	$2\text{N} (^4S) \rightarrow \text{N}_2 (A ^3\Sigma_u^+, \nu' = 0, 1) \rightarrow$ $\rightarrow \text{N}_2 (X ^1\Sigma_g^+, \nu'' = 3 + 10) + h\nu$	$k_{\text{хл}}^2$	He	—	$8,2 \cdot 10^{-25}$	$p_{\text{N}_2} \leq 13,3$ , $p_{\text{He}} = 266 + 1600$ , $T = 293$ , $\lambda = 230 + 350$ нм,	Р Д, ± 40%	[349]



Номер реакции	Реакция	Обозначение константы	M
			N <sub>2</sub>
			N <sub>2</sub>
(3.48)	<sup>(M)</sup> 2O ( <sup>3</sup> P) → O <sub>2</sub> (b <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> , ν' = 0) → → O <sub>2</sub> (X <sup>3</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>-</sup> , ν'' = 0) + hν	k <sub>хл</sub> <sup>2</sup>	N <sub>2</sub>
(3.49)	<sup>(M)</sup> 2O ( <sup>3</sup> P) → O <sub>2</sub> (A <sup>3</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> , ν') → → O <sub>2</sub> (X <sup>3</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>-</sup> , ν'') + hν	k <sub>хл</sub> <sup>2</sup>	N <sub>2</sub>
			O <sub>2</sub>
			Ar
			He
	<sup>(M)</sup> 2O ( <sup>3</sup> P) → O <sub>2</sub> (?) → O <sub>2</sub> (X <sup>3</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>-</sup> ) + hν	k <sub>хл</sub> <sup>2</sup> (λ)	Ar, O <sub>3</sub>
		k <sub>хл</sub> <sup>2</sup>	Ar, O <sub>3</sub>
(3.75) <sup>6</sup>	<sup>(M)</sup> 2I → I <sub>2</sub> (A, ν) → I <sub>2</sub> (X, ν) + hν	k <sub>хл</sub> <sup>2</sup>	
(3.81)	<sup>(M)</sup> 2I → I <sub>2</sub> (A', ν) → I <sub>2</sub> (X, ν) + hν		
(3.72)	<sup>(M)</sup> I + I* → I <sub>2</sub> (B, ν) → I <sub>2</sub> (X, ν) + hν		
(3.74)	<sup>(M)</sup> 2I* → I <sub>2</sub> (?) → I <sub>2</sub> (?) + hν		
(3.94) <sup>6</sup>	<sup>(M)</sup> 2Br → Br <sub>2</sub> (A, ν) → Br <sub>2</sub> (X, ν) + hν	k <sub>хл</sub> <sup>3</sup>	Ar, Br <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub>
		k <sub>хл</sub> <sup>2</sup>	Br <sub>2</sub>
	<sup>(M)</sup> Br + Br* → Br <sub>2</sub> (B, ν) → Br <sub>2</sub> (X, ν) + hν	k <sub>хл</sub> <sup>2</sup>	Br <sub>2</sub>

k <sub>хл</sub> <sup>3</sup> фотон·см <sup>6</sup> част. <sup>3</sup> ·с	k <sub>хл</sub> <sup>2</sup> фотон·см <sup>3</sup> част. <sup>2</sup> ·с	Ограничения: давление, Па; температура, К; спектральный интервал на- блюдения	Категория данных, по- грешность, примечание	Литература
—	2·10 <sup>-24</sup>	p <sub>He</sub> ≤ 800 = const, p <sub>N<sub>2</sub></sub> = 130 + 800, T = 293, λ = 230 + 350 нм,	Р Д, ± 40%	[349]
—	4·10 <sup>-24</sup>	p <sub>N<sub>2</sub></sub> = 260 + 1600, T = 293	1	[119]
Недостове- ры, см. [73]	Недостове- ры	—	—	[438]
Недостове- ры, см. [73]	2,3·10 <sup>-21</sup>	p <sub>N<sub>2</sub></sub> >> 40, T = 293,	2	[439]
—	2,5·10 <sup>-21</sup>	p <sub>O<sub>2</sub></sub> = 133 + 1330, T = 293,	1	[313]
—	3,7·10 <sup>-21</sup>	p <sub>M</sub> >> p <sub>O<sub>2</sub></sub> , T = 293	1	[313]
—	1,8·10 <sup>-21</sup>			
—	Рис. 3.13	p <sub>M</sub> = (5–20)·10 <sup>4</sup>		[327]
—	1,8 · 10 <sup>-18</sup> × ×exp(–121 кДж/RT)	T = 2500 + 3800, λ = 230 + 450 нм		[327]
—	2·10 <sup>-17</sup>	[M] >> 2·10 <sup>15</sup> см <sup>-3</sup> , 2		См. п. 3.4.2
—	10 <sup>-18</sup>	[M] >> 2·10 <sup>14</sup> см <sup>-3</sup> , 2		
~ 10 <sup>-32</sup>	—	[M] << 5·10 <sup>14</sup> см <sup>-3</sup> , 2		[389]
—	5·10 <sup>-18</sup>	[M] >> 5·10 <sup>14</sup> см <sup>-3</sup> , 2		См. п. 3.5.3
—	—			См. п. 3.5.3
2,6·10 <sup>-34</sup>	—	[Br] << 10 <sup>13</sup> см <sup>-3</sup> , [M] << 10 <sup>16</sup> см <sup>-3</sup> , T = 298,	1	[149]
—	2,7·10 <sup>-21</sup>	p <sub>Br<sub>2</sub></sub> = 8·10 <sup>3</sup> , T = 1400		[12]
—	1,2·10 <sup>-20</sup>	p <sub>Br<sub>2</sub></sub> = 8·10 <sup>3</sup> , T = 1400		См. п. 3.6.2
				[12]
				См. п. 3.6.2



Номер реакции	Реакция	Обозначение константы	M
(3.95) <sup>6</sup>	$\text{Br} + \text{Br}^* \rightarrow \text{Br}_2(B, \nu') \rightarrow \text{Br}_2(X, \nu'') + h\nu$	$k_{\text{хл}}^2$	
(3.106) <sup>6</sup>	$2\text{Cl} \xrightarrow{(M)} \text{Cl}_2(A, \nu') \rightarrow \text{Cl}_2(X, \nu'') + h\nu$	$k_{\text{хл}}^3$	Ar, Cl <sub>2</sub>
(3.115)	$\text{Cl} + \text{Cl}^* \xrightarrow{(M)} \text{Cl}_2(B, \nu') \rightarrow \text{Cl}_2(X, \nu'') + h\nu$	$k_{\text{хл}}^2$	
(3.119)	$2\text{Cl} \xrightarrow{(M)} \text{Cl}_2(C) \rightarrow \text{Cl}(X, \nu') + h\nu$	$k_{\text{хл}}^2$	Cl <sub>2</sub>
	$\text{I} + \text{Br} \xrightarrow{(M)} \text{IBr}(BO^*) \rightarrow \text{IBr}(X) + h\nu$	$k_{\text{хл}}^2$	Cl <sub>2</sub>
(3.194)	$\text{Br} + \text{Cl} \xrightarrow{(M)} \text{BrCl}(B) \rightarrow \text{Br}(\text{Cl})(X) + h\nu$	$k_{\text{хл}}^3$	Ar, Br <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub>
(3.220)	$\text{N} + \text{O} \rightarrow \text{NO}(C^2\Pi, \nu'=0) \rightarrow \text{NO}(X^2\Pi, \nu''=0+6) + h\nu$	$k_{\text{хл}}^2$	Ar, Br <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>
(3.221)	$\text{N} + \text{O} \rightarrow \text{NO}(C^2\Pi, \nu'=0) \rightarrow \text{NO}(A^2\Sigma^+, \nu''=0) + h\nu$	$k_{\text{хл}}^2$	O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>
(3.222)	$\text{N} + \text{O} \rightarrow \text{NO}(C^2\Pi, \nu'=0) \rightarrow \text{NO}(A^2\Sigma^+, \nu''=0) \rightarrow \text{NO}(X, \nu''=0+9) + h\nu$	$k_{\text{хл}}^2$	O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>
(3.223)	$\text{N} + \text{O} \xrightarrow{(M)} \text{NO}(A^2\Sigma^+, \nu'=0, 1) \rightarrow \text{NO}(X^2\Pi, \nu''=0+9) + h\nu$	$k_{\text{хл}}^3$	
(3.224)	$\text{N} + \text{O} \xrightarrow{(M)} \text{NO}(B^2\Pi, \nu'=0+3) \rightarrow \text{NO}(X^2\Pi, \nu''=0+13) + h\nu$	$k_{\text{хл}}^3$	O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>

$k_{\text{хл}}^3$ , фотон·см <sup>6</sup> част. <sup>3</sup> ·с	$k_{\text{хл}}^2$ , фотон·см <sup>3</sup> част. <sup>2</sup> ·с	Ограничения: давление, Па; температура, К; спектральный интервал на- блюдения	Категория данных, по- грешность, примечание	Литература
	10 <sup>-18</sup>	$p_{\text{Br}_2} < 40, T=300$	2	См. п. 3.6.2
5·10 <sup>-34</sup>	—	$[\text{Cl}] \leq 4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ $T = 298, p_{\text{Cl}_2} \leq 1,3$ $p_{\text{Ar}} < 130$	1	[149] См. п. 3.7.2
	7·10 <sup>-21</sup>		Расчет	[47] См. п. 3.7.2
	4·10 <sup>-20</sup> (23–5,6)·10 <sup>-19</sup>	$p_M < 10, T=293$ $T = 960+2800$	2	См. п. 3.7.2 [98], см. п. 3.7.2
—	1,4·10 <sup>-19</sup> 1,7·10 <sup>-19</sup>	$T = 2300$ $T = 2800$	1 1	[98] [98]
—	$\leq 3 \cdot 10^{-17} \times$ $\times \exp(-25 \text{ кДж}/RT)$		2	См. п. 3.9.1
4,5·10 <sup>-34</sup>	—	$T=293, p_M < 260$	1	[149] См. п. 3.9.4
	3·10 <sup>-17</sup> 1,1·10 <sup>-17</sup>	$T=293, p_M > 260 \cdot 10^2$ $p < 2600,$ $T = 293,$	2 1	См. п. 3.9.4 [438]
	0,7·10 <sup>-17</sup> × × (T/300) <sup>-0,35</sup>	$p = 130,$ $T = 300+1500,$ [N] = [O] = = 2·10 <sup>14</sup> см <sup>-3</sup>	1	[208]
	0,6·10 <sup>-17</sup>	$p_M < 2600, T=293$	1	[438]
	1,2·10 <sup>-17</sup> (T/300) <sup>-0,35</sup> + + 2,1·10 <sup>-34</sup> (T/300) <sup>-1,24</sup> [N <sub>2</sub> ]	$T = 300+1500,$ $p_M = 130, [\text{N}] =$ = [O] = 2·10 <sup>14</sup> см <sup>-3</sup>	1	[208]
	3,1·10 <sup>-34</sup> × × (T/300) <sup>-1,4</sup>	$T = 300+1500,$ $p_M = 130,$ [N] ≈ [O] ≈ ≈ 2·10 <sup>14</sup> см <sup>-3</sup>	1	[208]



Номер реакции	Реакция	Обозначение константы	M
(3.225)	$N + O \xrightarrow{(M)} NO(b^4\Sigma^-, \nu) \rightarrow NO(a^4\pi, \nu'') + h\nu$	$k_{хл}^2$	N <sub>2</sub>
(4.35)	$O(^3P) + CO(X^1\Sigma^+) \rightarrow CO_2(^1B_2) \rightarrow CO_2(X^1\Sigma_g^+) + h\nu$	$k_{хл}^2(\lambda)$ Рис. 4.14 $k_{хл}^2$ $k_{хл}^2$	He, Ar, N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>
(4.36)	$O(^1D) + CO(X^1\Sigma^+) \rightarrow CO_2(^1B_2) \rightarrow CO_2(\tilde{X}^1\Sigma_g^+) + h\nu$	$k_{хл}^2(\lambda)$ $k_{хл}^2$	
(4.55)	$O(^1D) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N_2O(\tilde{X}^1\Sigma^+) + h\nu$	$k_{хл}^2$	
(4.63)	$O(^3P) + NO(X^2\Pi) \xrightarrow{(M)} NO_2(^2B_2, ^2B) \rightarrow NO_2(\tilde{X}^2A_1) + h\nu$	$k_{хл}^2$ $k_{хл}^2(\lambda), [M]$ $k_{хл}^2([M])$ $k_{хл}^2$ $k_{хл}^2$	O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , He, Ar O <sub>2</sub> O <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Ar O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>

$k_{хл}^3$ , фотон·см <sup>6</sup> част. <sup>3</sup> ·с	$k_{хл}^2$ , фотон·см <sup>3</sup> част. <sup>2</sup> ·с	Ограничения: давление, Па; температура, К; спектральный интервал на- блюдения	Категория данных, по- грешность, примечание	Литература
—	2,3·10 <sup>-18</sup>	T = 293, p <sub>M</sub> = 90+500 λ = 750+900 нм	1	[126]
	(1,81±0,36)·10 <sup>-19</sup> × exp(-2750± ±60) Дж/RT дов.вер. 0,9 Рис. 4.15	p <sub>O<sub>2</sub></sub> → 0, p <sub>He</sub> ≤ 2·10 <sup>3</sup> , p <sub>M</sub> ≤ 6·10 <sup>2</sup> , T = 206+353 T = 206+3·10 <sup>3</sup>	Р Д См. п. 4.4.2	[52, 53] [55–57] См. п. 4.4.2
	Рис. 4.16 (5±2)·10 <sup>-17</sup> ≤ 1,9·10 <sup>-18</sup>	p <sub>M</sub> < 10 <sup>6</sup> , T=293 p <sub>M</sub> < 10 <sup>6</sup> , T=293 T = 293	Р Д	[64]
	Рис. 4.24	p <sub>M</sub> > 130	Р Д	[53, 436]
	Рис. 4.26	p <sub>O<sub>2</sub></sub> = 0,1+130, T = { 300 }	Р Д	[414, 181, 199, 395]
	Рис. 4.25	p <sub>O<sub>2</sub></sub> = 0,1+130, T = { 300 }	Р Д	[97]
	4,2·10 <sup>-18</sup>	p <sub>O<sub>2</sub></sub> < 0,1, T = {300}	Р Д, ± 40%	[97] См. п. 4.6.2
	4·10 <sup>-17</sup>	p <sub>M</sub> > 130, T = {293} λ = 397,5+1400 нм	Р Д, ± 30%	[181]
	1·10 <sup>-16</sup>	p <sub>M</sub> > 130, T = 300, λ = 397,5+2000 нм См. п. 4.6.2	Р Д	[414] См. п. 4.6.2
	(9,4–11,2)·10 <sup>-17</sup>	p <sub>M</sub> > 130, T = 300, λ = 397,5+2000 нм	Р Д	[199]



Номер реакции	Реакция	Обозначение константы	М
			He
Примечание: <sup>a</sup> 1 — точность не лучше, чем $\times 2$ ; 2 — оценка. В фигурных скоб Br $\equiv$ Br ( $4p^5\ ^2P_{3/2}$ ), Br* $\equiv$ Br ( $4p^5\ ^2P_{1/2}$ ), Cl $\equiv$ Cl ( $3p^5\ ^2P_{3/2}$ ), Cl* $\equiv$ Cl ( $3p^5\ ^2P_{1/2}$ ).			

Таблица П.3. Универсальные постоянные (по данным [48, с. 425])

Постоянная	Символ	Значение	Единица	
			СИ	СГС
Скорость света в вакууме	$c$	2,99792458	$10^8$ м/с	$10^{10}$ см/с
Постоянная Планка	$h$	6,626176	$10^{-34}$ Дж·с	$10^{-27}$ эрг·с
Заряд электрона	$e$	4,803242	$1,600219 \cdot 10^{-19}$ Кл	$10^{-10}$ эл.-стат. ед.
Масса покоя электрона	$m_e$	9,109534	$10^{-31}$ кг	$10^{-28}$ г
Постоянная Ридберга	$R_\infty$	1,097373177	$10^7$ м $^{-1}$	$10^5$ см $^{-1}$
Боровский радиус	$a_0$	5,2917706	$10^{-11}$ м	$10^{-9}$ см
Число Авогадро	$N$	6,022045	$10^{23}$ моль $^{-1}$	$10^{23}$ моль $^{-1}$
Постоянная Больцмана	$k$	1,380662	$10^{-23}$ Дж/К	$10^{-16}$ эрг/К
Газовая постоянная	$R$	8,31441	Дж/(моль·К)	$10^7$ эрг/(моль·К)
Стандартный объем идеаль- ного газа	$V_0$	22,41383	$10^{-3}$ м/моль	$10^3$ см $^3$ /моль
Число Лошмидта	$n_0$	2,686754	$10^{25}$ м $^{-3}$	$10^{19}$ см $^{-3}$
Термохимичес- кая калория	кал	4,18400	Дж	$10^7$ эрг

$k_{\text{хл}}^3$ , фотон·см $^6$ част. $^3$ ·с	$k_{\text{хл}}^2$ , фотон·см $^3$ част. $^2$ ·с	Ограничения: давление, Па; температура, К; спектральный интервал на- блюдения	Категория данных, по- грешность, примечание	Литература
	$(8 \pm 4) \cdot 10^{-17}$	$P_M > 130$ , $T = 293$ , $\lambda = 397,5 + 2000$ нм	Р Д	[53]
	$(1,15 \pm 0,1) \cdot 10^{-17} \times$ $\times (300/T)^{0,9} \times$ $\times \exp(350/T)$	$P_M > 130$ , $T = 170 + 2500$ , $\lambda = 400 + 800$ нм	Р Д	[203]

ках приведены не вполне достоверные данные; <sup>b</sup> I  $\equiv$  I ( $5p^5\ ^2P_{3/2}$ ), I\*  $\equiv$  I ( $5p^5\ ^2P_{1/2}$ ).

Таблица П.4. Соотношения коэффициентов поглощения для  $T = 273$  К (см. п. 1.2.4). Коэффициент поглощения  $k(\lambda)$ , см $^{-1}$ ·атм $^{-1}$  [  $\epsilon(\lambda)$ , дм $^3$ ·моль $^{-1}$   $\times$  см $^{-1}$  ] обратно пропорционален температуре, т. е.  $k(T = 293) = k(T = 273) (273/293)$ ; зависимость сечения поглощения  $\sigma(\lambda)$ , см $^2$ , от температуры определяется изменением заселенности колебательно-вращательных уровней

Коэффициент ( $T = 273$ К)	При ос- нова- нии	Переводится в ко- эффициент	При осно- вании	Умножением на
$k(\lambda)$ , см $^{-1}$ ·атм $^{-1}$	е	$\sigma(\lambda)$ , см $^2$	е	$3,72 \cdot 10^{-20}$
$k(\lambda)$ , см $^{-1}$ ·атм $^{-1}$	е	$\epsilon(\lambda)$ , дм $^3$ ·моль·см	10	9,73
$k(\lambda)$ , см $^{-1}$ ·атм $^{-1}$	10	$\sigma(\lambda)$ , см $^2$	е	$8,57 \cdot 10^{-20}$
$k(\lambda)$ , см $^{-1}$ ·атм $^{-1}$	10	$k(\lambda)$ , см $^{-1}$ ·атм $^{-1}$	е	2,303
$k(\lambda)$ , см $^{-1}$ ·атм $^{-1}$	10	$\epsilon(\lambda)$ , дм $^3$ ·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$	10	22,4
$\epsilon(\lambda)$ , дм $^3$ ·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$	10	$\sigma(\lambda)$ , см $^2$	е	$3,82 \cdot 10^{-21}$
$\epsilon(\lambda)$ , дм $^3$ ·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$	10	$k(\lambda)$ , см $^{-1}$ ·атм $^{-1}$	е	0,103
$\sigma(\lambda)$ , см $^2$	е	$k(\lambda)$ , см $^{-1}$ ·атм $^{-1}$	е	$2,69 \cdot 10^{19}$
$\sigma(\lambda)$ , см $^2$	е	$\epsilon(\lambda)$ , дм $^3$ ·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$	10	$2,6 \cdot 10^{20}$



Таблица П.5. Перевод единиц давления в единицы концентрации и давления [ 48, с. 411 ]

Давление	Концентрация
1 атм (273 К)	$2,6867 \cdot 10^{19}$ част./см <sup>3</sup>
1 атм (273 К)	$4,4615 \cdot 10^{-5}$ моль/см <sup>3</sup>
1 атм (273 К)	$4,4615 \cdot 10^{-2}$ моль/дм <sup>3</sup>
1 атм (273 К)	$1,013250 \cdot 10^5$ Н/м <sup>2</sup> (Па)
1 атм (273 К)	760 торр (мм рт.ст.)
1 торр (273 К)	$5,8704 \cdot 10^{-8}$ моль/см <sup>3</sup>
1 торр (273 К)	$3,5351 \cdot 10^{16}$ част./см <sup>3</sup>
1 торр (273 К)	$5,8704 \cdot 10^{-5}$ моль/дм <sup>3</sup>
1 торр (273 К)	$1,3332 \cdot 10^2$ Н/м <sup>2</sup> (Па)
1 Па	$2,6515 \cdot 10^{14}$ част./см <sup>3</sup>
1 Па	$4,4032 \cdot 10^{-10}$ моль/см <sup>3</sup>
1 Па	$4,4032 \cdot 10^{-7}$ моль/дм <sup>3</sup>
1 Па	7,5006 мторр
1 бар	$1,0000 \cdot 10^5$ Н/м <sup>2</sup> (Па)
1 бар	750,06 торр

## ДОПОЛНЕНИЕ

В данном разделе весьма кратко изложены относящиеся к обсуждаемым вопросам данные, опубликованные после середины 1988 г. или не попавшие по каким-либо причинам в поле зрения автора и существенно дополняющие или изменяющие изложенную в гл. 3 и 4 информацию. Порядок изложения данных такой же, как и в указанных главах (см. § 3.1).

**Водород  $H_2$ .** Более подробные, чем в [194], данные о механизме распада состояний  $H_2$  ( $B, B'$ ;  $v$  и  $C, v$ ), а также об относительной вероятности образования атомов  $H$  ( $2p$ ) и  $H$  ( $2s$ ) при диссоциации  $H_2$  ( $B, B'$ ) и преддиссоциации  $H_2$  ( $D, v$ ) опубликованы в [459]. Состояние  $B$  коррелирует с  $H$  ( $2s$ ) +  $H$  ( $1s$ ),  $B$  – с  $H$  ( $2p$ ) +  $H$  ( $1s$ );  $D, v$  преддиссоциирует через  $B'$  (см. рис. 3.1). Однако состояния  $B, B'$  с энергией возбуждения, превышающей энергию их диссоциации, очень сильно замешаны посредством оператора кинетической энергии ядер (см. п. 1.2.8). Вероятности распада  $B, B'$  по каналам, коррелирующим с  $H$  ( $2p$ ) или  $H$  ( $2s$ ) и соответственно  $\Phi_{H(2s)}^{H_2}(\lambda) / \Phi_{H(2p)}^{H_2}(\lambda)$  при оптическом переходе в каждое состояние, зависят от энергии фотона [444]. Ясно, что этот же

эффект имеет место и вслед за преддиссоциацией  $D, v$ . В результате  $\Phi_{H(2s)}^{H_2}(\lambda) / \Phi_{H(2p)}^{H_2}(\lambda)$  существенно отличается от  $\sigma_{B'}^{H_2}(\lambda) / \sigma_B^{H_2}(\lambda)$  и осциллирует, по-видимому, в пределах 0,4–2 [459].

Информацию и подробную библиографию работ об излучательных, спонтанных безызлучательных и столкновительных процессах распада триплетных состояний  $H_2$ , важных с точки зрения практических приложений, можно найти в [487].

**Азот  $N_2$ .** Впервые получены достаточно однозначные экспериментальные доказательства, что преддиссоциация  $N_2$  ( $B, v = 13 \div 18$ ) осуществляется через  $N_2$  ( $A' {}^5\Sigma_g^+$ ) (см. рис. 3.4) [458]. Показано, что замешивание этих состояний вызвано  $C$ – $O$ -взаимодействием. Скорость преддиссоциации (если не рассматривать сверхтонкую структуру подуровней  $B {}^3\Pi_g, \Omega=0,1,2$ ) зависит от  $\Omega$ , слабо зависит от  $J$  и меняется в пределах  $(200 \div 1) \cdot 10^6$  с<sup>-1</sup> для  $B, v = 14 \div 18$ , что в 780 ( $v = 14$ )  $\div$  3,6 ( $v = 18$ ) раз больше скорости радиационного распада этих уровней.

Измерены относительные вероятности преддиссоциации нескольких колебательных уровней – валентного  $b' {}^1\Sigma_u^+$  (рис. 3.4) и ридберговских  $3pc' {}^1\Sigma_u^+$ ,  $4pe {}^1\Sigma_u^+$ ,  $4pe {}^1\Pi_u$  ( $E = 14,22 \div 14,39$  эВ,  $\lambda = 87,19 \div 87,16$  нм) на  $N$  ( ${}^4S$ ) +  $N$  ( ${}^2D$ ) (I) и  $N$  ( ${}^4S$ ) +  $N$  ( ${}^2P$ ) (II). Показано, что уровни  $e, 0$ ;  $b', v' = 16, 17$ ;  $c, 5$  (?) преддиссоциируют преимущественно по каналу I, уровни  $b', 23$  (?) – по каналу II; преддиссоциация  $e, 0$  по обоим каналам примерно равновероятна (40 и 60% соответственно). Отношение скоростей преддиссоциации имеет сложную зависимость от  $J$ , их абсолютные значения,  $\Phi_{N_2}(\lambda)$  и механизм распада не установлены [460].

Публикация работы [474], в которой произведено достоверное отнесение ИК-полос Германа в  $N_2$  (см. [300, 442],  $\lambda = 1428 \div 1170$  нм,  $C'' {}^5\Pi_u \rightarrow A' {}^5\Sigma_g^+$ ), вызвала появление работ, посвященных измерению времени жизни состояния  $A', v$  [467, 490]. В этих работах высказывается мнение, что состояние  $A'$  может быть предшественником  $B, v$  при рекомбинации с излучением атомов  $N$  ( ${}^4S$ ). Данные, представленные в п. 3.3.2, однозначно показывают, что подавляющая часть образующихся при рекомбинации атомов  $N$  молекул  $N_2$  в триплетных состояниях заселяются через  $N_2$  ( $A {}^3\Sigma_u^+, v$ ). Заметим в связи с публикацией [474], что впервые правильное отнесение ИК-полос Германа произведено в [442].



**Кислород  $O_2$ .** Измерены константы скорости индуцированной столкновениями с  $O_2$  ( $X^3\Sigma_g^-, 0$ ) люминесценции  $O$  ( $a^1\Delta_g, 0$ ) —  $k_{0,0}$  и  $k_{0,1}$  для переходов  $O_2$  ( $a, 0 \rightarrow X, 0$  и  $a, 0 \rightarrow X, 1$ ) соответственно:  $k_{0,0} = 2,4$  ( $T=336$  К)  $\div 4,1$  ( $T=217$  К),  $k_{0,1} = 0,72$  ( $T=336$  К)  $\div 1,2$  ( $T=217$  К) (все — в  $10^{-23}$  см<sup>3</sup>/с) [489]. Скорость радиационного распада  $O_2$  ( $a, 0$ )  $1/\tau_{\text{рад}}^{O_2(a,0)} = 2,58 \cdot 10 + (k_{0,0} + k_{0,1}) [O_2]$  с<sup>-1</sup>. Заметим, что имеют место также "кооперативные" процессы распада  $O_2$  ( $a, 0$ ):



$\lambda \approx 634$  нм,  $k_1 = 4 \cdot 10^{-23}$  см<sup>3</sup>/с ( $T=293$  К) (см. [489] и сс.).

Подробно исследовано ударное уширение вращательных линий полос Шумана-Рунге  $B^3\Sigma_u^-, v'=2 \div 15 \leftarrow X^3\Sigma_g^-, 0$  [466].

Проведены тщательные измерения ширины вращательных линий полос Шумана-Рунге (1,0) — (12,0),  $\lambda = 202 \div 179$  нм. Показано, что наименьшая ширина линий составляет  $0,7$  см<sup>-1</sup> (для  $B, v=0 \div 0,5$  см<sup>-1</sup>), что соответствует  $\tau_{\text{ж}}^{B,v} < 10^{-11}$  с [451]. Следовательно,  $\Phi_{\text{л}}^{B,v} < 10^{-3}$  (см. п. 3.4.1).

Проведены измерения спектра поглощения  $O_2$  в спектральной области  $\lambda = 160 \div 130$  нм при  $T=295$  и  $575$  К. Полученные данные позволили уточнить КПЭ состояний  $B^3\Sigma_u^-, E^3\Sigma_u^-, ^3\Pi_u$  ( $E = 7 \div 13$  эВ) и зависимость дипольного момента переходов  $B, v'; E, v', ^3\Pi_u \leftarrow X, 0$  от межъядерного расстояния  $R_{O-O} = 0,1 \div 0,14$  нм [486].

При накачке излучением АгF-лазера нагретого  $O_2$  удалось обнаружить и исследовать очень слабую люминесценцию  $O_2$  в переходе  $B, v'=0 \div 17 \rightarrow X, v' < 35$  [490, 495]. Полученные данные показывают, что верхние уровни  $B, v = 14 \div 16$  преддиссоциируют главным образом за счет возмущения  $B, v$  состоянием  $^3\Sigma_u^+$ , а не  $^5\Pi_u$ , как полагали ранее [253]. Получены очень точные кривые РКР верхней части правого крыла  $O_2$  ( $X, v$ ) [495].

Методом многофотонной ионизации из метастабильного  $O_2$  ( $a^1\Delta_g, v$ ) исследованы спектроскопические свойства и преддиссоциации ридберговских состояний  $O_2$  ( $3d\pi^1\Delta_g$  и  $^3\Delta_g$ ) ( $E = 10,60 \div 11,50$  эВ,  $\lambda = 117 \div 107,8$  нм). Идентифицировано положение уровней состояния  $^1\Delta_g, v = 0 \div 4$ . Показано, что эти уровни подвержены быстрой гетерогенной преддиссоциации ( $\Delta v > 6$  см<sup>-1</sup>,  $\tau_{\text{ж}} < 10^{-12}$  с), по-видимому, вследствие взаимодействия с валентными состояниями  $1^1\Pi_g$  ( $^1\Delta_u$ ) и  $1^3\Pi_g$  ( $^3\Delta_g$ ) [473].

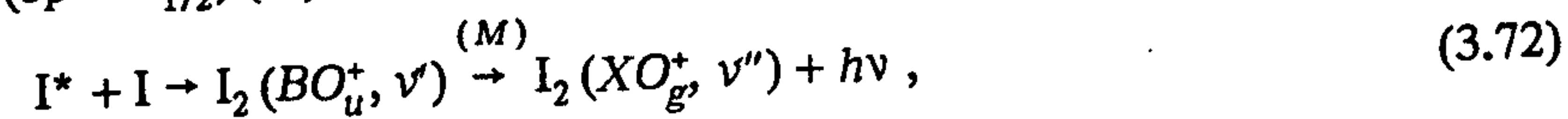
**Иод  $I_2$ .** Измерены радиационные времена жизни нижних возбужденных состояний ( $A'^2\pi_u, v; A^1\pi_u, v$ ) растворенных в матрицах инертных газов молекул  $I_2$  —  $\tau_{\text{рад}}^{A',v}, \tau_{\text{рад}}^{A,v}$ . Значение  $\tau_{\text{рад}}^{A',v} = 60$  мс примерно в 10 раз превышает полученные ранее (см. п. 3.5.2) [447].

Исследована гироскопическая и сверхтонкая преддиссоциация  $I_2(BO_g^+, v=17 \div 25)$ . Измеренные константы сверхтонкой преддиссоциации на 50 — 80% выше полученных ранее (см. п. 3.5.2) [468]. Если эти данные верны, вклад этого процесса в распад уровней  $I_2(B, v)$  больше приведенного в п. 3.5.2 (см. рис. 3.17).

Практически все известные нам работы, касающиеся ионно-парных и ридберговских состояний  $I_2$ , впрочем, как и других галогенов, а также интергалогенидов, посвящены определению спектроскопических констант и КПЭ этих состояний.

Методом индуцированных лазером многофотонных люминесценции или ионизации обнаружены неизвестные ранее ридберговские [453, 492] и ионно-парное, сходящееся к  $I^- (^1S) + I^+ (D) - fO_g^+ (^1D)$  [461], состояния. Остальные работы посвящены уточнению констант обнаруженных ранее состояний; отметим также обзор [449] спектроскопических свойств галогенов и интергалогенидов.

Методом количественной лазерно-индуцированной хемилюминесцентной кинетической спектроскопии С. М. Егоровым, В. А. Скороходовым и автором исследованы механизм и кинетика рекомбинации с излучением атомов  $I$  ( $5p^5 \ ^2P_{3/2}$ ) ( $I$ ) с  $I$  ( $5p^5 \ ^2P_{1/2}$ ) ( $I^+$ ) и двух атомов  $I^+$  [454]:



$\lambda = 495 \div 1200$  нм;



$\lambda = 660 \div 700$  нм (см. п. 3.5.3).

Получены спектры хемилюминесценции (рис. Д.1), измерены [реакция (3.72)] или оценены [реакция (3.74)] константы скорости этих процессов (табл. Д.2). Показано, что реакция (3.72) даже при  $M = \text{He}$  не может быть описана в рамках кинетики теории переноса энергии. Для объяснения полученных данных необходимо привлечь кинетические представления теории образования комплекса (см. пп. 2.2.3 и 3.5.3): в столкновении атома  $I^*$  или  $I$  с частицей — третьим телом  $M$  образуется комплекс  $I^*M$  или, возможно,  $IM$ , в реакции которого с атомом  $I$  или  $I^*$  образуется молекула  $I_2(B, v)$  (максимальная заселенность наблюдается при  $B, v \approx 15$ ), которая излучает фотон или подвергается индуцированной столкновениями преддиссоциации (см. пп. 3.5.2, 3.5.3). Константа скорости реакции, протекающей в рамках этого механизма, примерно в  $10^3$  раз выше, чем по механизму, описан-



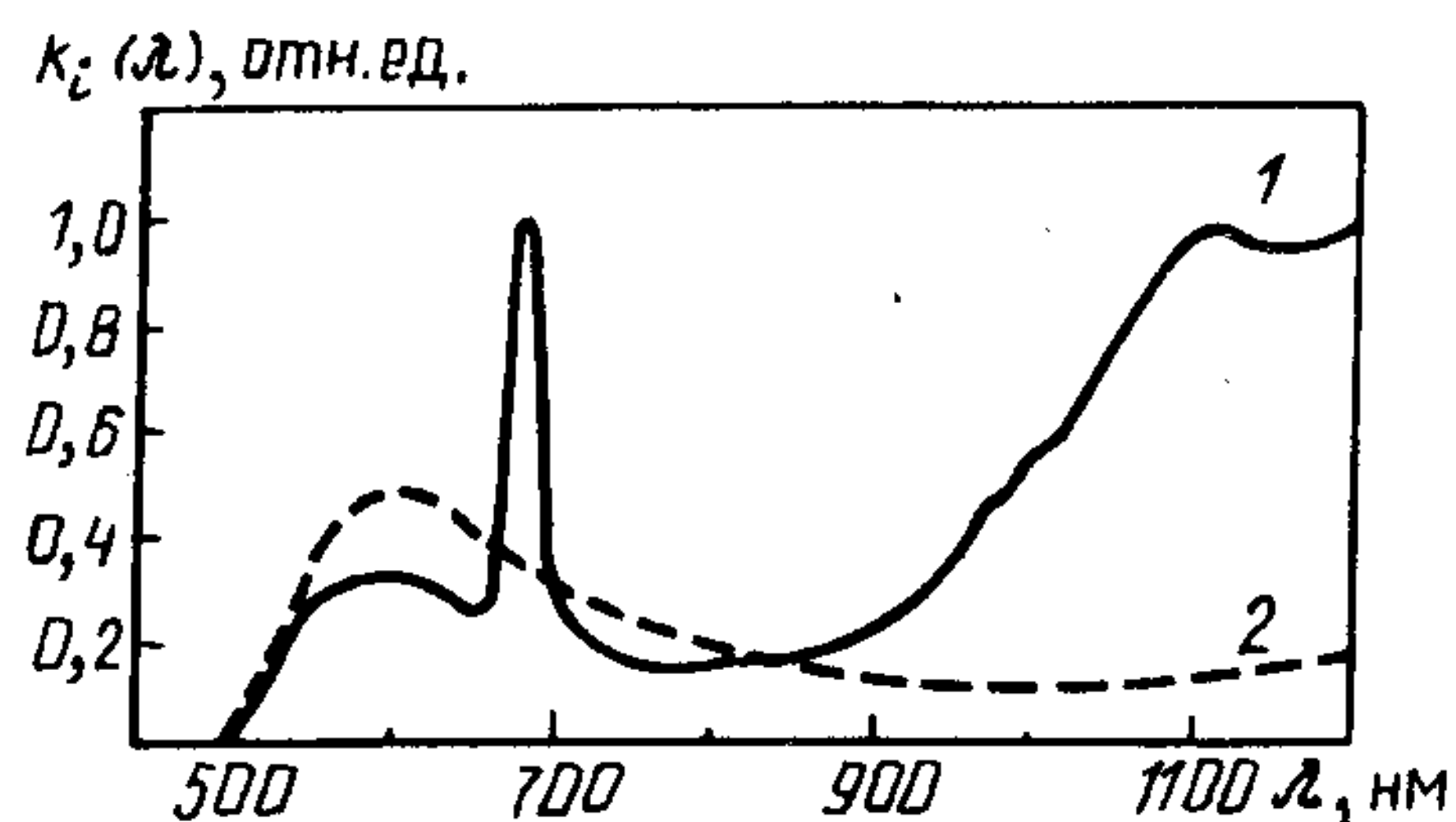


Рис. Д.1. Спектры рекомбинации с излучением продуктов фотораспада  $RI = CF_3CFICF_3$ :

спектральное разрешение  $\Delta\lambda = 10$  нм;  $T = 293$  К,  $p_{RI} = 5$  гПа; 1 — время измерения после фотолизирующего импульса  $t = 10 + 60$  мкс,  $\lambda = 500 + 670$  нм — преобладает излучение в реакции (3.72),  $\lambda = 670 + 700$  нм — преобладает излучение в реакции (3.74),  $\lambda > 700$  нм — преобладает излучение в реакции (2.31); 2 — спектр рекомбинации с излучением в реакции (3.72); время измерения после фотолизирующего импульса  $t = 2 + 2.6$  мс

ному в п. 3.5.3 и в [389]. Оценка константы скорости реакции (3.72), полученная в [389], неверна. Полученный в [389] и нами спектр хемилюминесценции также не согласуется с описанным в п. 3.5.3 и [389] механизмом; согласно этому механизму, максимум в спектре должен соответствовать переходам с  $B$ ,  $v = 70 \div 60$ , т. е.  $\lambda = 500$  нм.

Однозначный вывод о том, каков механизм реакции (3.74), полученные в [454] данные сделать не позволяют.

**Бром  $Bг_2$ .** Авторы [476] на основании тщательного анализа кинетических данных по люминесценции  $Bг_2$  ( $BO_u^+$ ,  $v = 12 \div 16$ ) утверждают, что обнаружили сверхтонкую преддиссоциацию  $B$  состояния  $Bг_2$  (см. пп. 1.2.8 и 3.6.1).

Получены некоторые спектроскопические константы состояния  $0_u^-(P_1)$  [463], обнаружено и исследовано методом трехфотонного поглощения состояние  $0_u^+(^1D)$  и его люминесценция [переход  $0_u^+(^1D)$ ,  $v' \rightarrow X$ ,  $v''$ ,  $\lambda_{\max} \approx 215$  нм] [462].

**Хлор  $Cl_2$ .** Обнаружена сверхтонкая преддиссоциация (см. п. 1.2.8)  $Cl_2$  ( $BO_u^+$ ,  $v = 13, 24$ ,  $J = 0$ ). Измерены  $\tau_{ж}^{B,13,0} = 50$  мкс,  $\tau_{ж}^{B,24,0} = 150$  мкс, что значительно ниже, чем  $\tau_{рад}^{B,12} = 1,2$  мс [445]. Отметим, что полученное в [445] значение  $\tau_{рад}^{B,12}$  примерно в 3 раза

больше, чем  $\tau_{рад}^{B,12}$ , приведенное в [225]. Обнаруженная преддиссоциация может играть заметную роль при фотолизе  $Cl_2$  в условиях низких температур. При относительно высоких температурах, например при  $T = 300$  К, основным процессом распада уровней  $Cl_2$  ( $B$ ,  $v$ ) является гироскопическая преддиссоциация (см. п. 3.7.1).

Измерены времена жизни ряда ровибронных уровней в окрестностях  $Cl_2$  ( $2^1\Sigma_u^+$ ,  $v = 1, 2$ ) ( $\lambda = 126 \div 124$  нм) при люминесценции в УФ- и ВУФ-областях спектра. Для большинства уровней  $\tau_{ж} = 2,5 \div 3,5$  нс, однако, имеются уровни с  $\tau_{ж} = 6 \div 15$  нс [484]. Авторы [484] полагают, что вариации  $\tau_{ж}$  обусловлены замешиванием  $2^1\Sigma_u^+$ ,  $1^1\Sigma_u^+$  и  $2^3\Pi_u$ -состояний. Следует отметить, однако, возможность влияния на  $\tau_{ж}$  изменения скорости преддиссоциации этих уровней, ведь  $\Phi_{л}^{Cl_2}(\lambda) < 1$ , см. п. 3.7.1.

При возбуждении  $Cl_2$  излучением с  $\lambda = 150,2 \div 114,4$  нм измерены спектры возбуждения люминесценции (переход  $1^1\Sigma_u^+$ ,  $v' \leftarrow X$ , 0 и спектры люминесценции (переход  $1^1\Sigma_u^+$ ,  $v' \rightarrow X$ ,  $v''$ ),  $\lambda_{люм} = \lambda_{возб} \div 210$  нм. Получены спектроскопические константы, соответствующие "внутренней" и "внешней" "ямам" КПЭ состояния  $1^1\Sigma_u^+$ .

Обсуждены соответствия состояний  $Cl_2$ , обнаруженных методами однофотонного и многофотонного фотолиза [491] (см. пп. 3.5.1 и 3.7.1).

Обнаружены ионно-парное  $1_g$  ( $^3P_2$ ) [464] и ридберговские  $4s\sigma$   $2^1\Pi_g$ ,  $v < 15$  ( $\lambda_{00} = 156,18$  нм) и  $4s\sigma$   $3^1\Pi_g$  ( $\lambda_{00} = 157,55$  нм) [465] состояния  $Cl_2$ ; получены некоторые спектроскопические константы этих состояний.

**Монобромид иода  $IBг$ .** Измерены спектры поглощения  $IBг$ , а также спектры возбуждения люминесценции  $IBг + Bг_2$  (смесь 1:2,  $\lambda_{возб} = 200 \div 125$  нм,  $\lambda_{люм} = 700 \div 480$  нм), чистого  $Bг_2$  ( $\lambda_{люм} = 600 \div 200$  нм), все в относительных единицах, и спектры люминесценции  $IBг$ ,  $\lambda_{люм} = 480 \div 160$  нм при возбуждении  $IBг$  на отдельных длинах волн в интервале 191 – 138 нм. Зафиксировано образование атомов  $I$  ( $6s$   $^4P_{5/2}$ ) и  $I$  ( $6s$   $^2P_{3/2}$ ) при фотолизе  $IBг$   $\lambda < 144$  нм и  $\lambda < 138$  нм соответственно. Предприняты попытки отнесения полос поглощения [497]. Спектры поглощения и возбуждения люминесценции  $IBг$ , полученные в [9, 497], сравнить невозможно, поскольку они измерены с разным разрешением.

**Монофторид иода  $IF$ .** Получена детальная количественная информация о спектре излучения  $IF$  [ $A^3\Pi(1)$ ,  $v' = 0 \div 15 \rightarrow X^1\Sigma^+(O^+)$ ,  $v'' = 0 \div 5$ ], спектроскопические константы и кривые РКР соответствующих состояний [470].

**Монобромид хлора  $BгCl$ .** Исследованы процессы столкновительной деградации энергии возбуждения  $BгCl$  ( $BO^+$ ,  $v$ ). Показано, что тушение колебательно-термализованного излучения



Таблица Д.1. Процессы фотораспада двух-, трехатомных молекул

Реакция	Фотопроцесс	Обозначение квантового выхода
(3.1)	$H_2(X^1\Sigma_g^+) + h\nu \rightarrow H(1^2S) + H(2^2S, 2^2P)$	—
(3.13)	$N_2(X^1\Sigma_g^+) + h\nu \rightarrow N(^4S) + N(^2D)$	$\varphi_3(\lambda)$
(3.14)	$N_2(X^1\Sigma_g^+) + h\nu \rightarrow N(^4S) + N(^2P)$	$\varphi_{14}(\lambda)$
(3.42)	$O_2(X^3\Sigma_g^-) + h\nu \rightarrow 2O(^3P)$	$\varphi_{42}(\lambda)$
(3.56)	$I_2(XO_g^+) + h\nu \rightarrow 2I(5p^5^2P_{3/2})$	$\varphi_{56}(\lambda)$
(3.96)	$Cl_2(XO_g^+) + h\nu \rightarrow 2Cl(3p^5^2P_{3/2})$	$\varphi_{96}(\lambda)$
(3.132)	$IBr(XO^+) + h\nu \rightarrow I(5p^46s^4P_{5/2}) + Br(5p^5^2P_{3/2})$	$\varphi_{132}(\lambda)$
(3.133)	$IBr(XO^+) + h\nu \rightarrow I(6s^2P_{3/2}) + Br(5p^5^2P_{3/2})$	$\varphi_{133}(\lambda)$
(3.202)	$HI(XO^+) + h\nu \rightarrow H(1s^2S) + I(5p^5^2P_{3/2})$	$\Phi_I^{HI}(\lambda)$
(3.206)	$HBr(XO^+) + h\nu \rightarrow H(1s^2S) + Br(4p^5^2P_{3/2})$	$\Phi_{Br}^{HBr}(\lambda)$
(3.207)	$HBr(XO^+) + h\nu \rightarrow H(1s^2S) + Br(4p^5^2P_{1/2})$	$\Phi_{Br^*}^{HBr}(\lambda)$
(3.209)	$HCl(XO^+) + h\nu \rightarrow H(1s^2S) + Cl(3p^5^2P_{3/2})$	$\Phi_{Cl}^{HCl}(\lambda)$
(3.210)	$HCl(XO^+) + h\nu \rightarrow H(1s^2S) + Cl(3p^5^2P_{1/2})$	$\Phi_{Cl}^{HCl}(\lambda)$
(3.217)	$NO(X^2\Pi) + h\nu \rightarrow N(^4S) + O(^3P)$	$\varphi_{225}(\lambda)$
(4.18)	$CO_2(\tilde{X}^1\Sigma_g^+) + h\nu \rightarrow CO(X^1\Sigma^+) + O(^1D)$	$\Phi_{O(^3P)}^{CO_2}(\lambda)$
(4.56)	$NO_2(\tilde{X}^2A_1) + h\nu \rightarrow NO(X^2\Pi) + O(^3P_{2,1,0})$	—
(4.70)	$OCS(\tilde{X}^1\Sigma^+) + h\nu \rightarrow CO(X^1\Sigma^+) + O(^3P)$	$\Phi_{O(^3P)}^{OCS}(\lambda)$
(4.71)	$OCS(\tilde{X}^1\Sigma^+) + h\nu \rightarrow CO(X^1\Sigma^+) + O(^1D)$	$\Phi_{O(^1D)}^{OCS}(\lambda)$
	$NOCl(\tilde{X}^1A) + h\nu \rightarrow NO(X^2\Pi) + Cl(^2P_{3/2, 1/2})$	$\varphi_{NOCl}(\lambda)$
(4.75)	$ICN(\tilde{X}^1\Sigma^+) + h\nu \rightarrow I(5p^5^2P_{3/2}) + CN(X^2\Sigma^+)$	$\Phi_I^{ICN}(\lambda)$
(4.76)	$ICN(\tilde{X}^1\Sigma^+) + h\nu \rightarrow I(5p^5^2P_{1/2}) + CN(X^2\Sigma^+)$	$\Phi_{I^*}^{ICN}(\lambda)$

$\lambda$ , нм	Квантовый выход	Ограничения: давление, Па; температура, К; спектральное разрешение $\Delta\lambda$ , нм	Категория данных, по- грешность, примечания	Литера- тура
—	См. дополнение	—	—	[444]
87,19–87,16	То же	—	—	[460]
87,19–87,16	”	—	—	
199–175,9	”	См. п. 3.4.1	Р Д	[451]
540–570	См. дополнение и п. 3.5.2	См. п. 3.5.2	—	[468]
—	См.дополнение и п. 3.7.1	См.дополнение и п. 3.7.1	—	[445]
$\leq 144$	См.дополнение	—	—	[497]
$\leq 138$	То же	—	—	[497]
193	$> 0,9$	( $T = 293$ )	—	[494]
193	0,86	( $T = 293$ )	—	[494]
193	0,14	( $T = 293$ )	—	[494]
193	0,66	( $T = 293$ )	’	[483]
193	$0,83 \pm 0,08$	( $T = 293$ )	Р Д	[469]
157	$0,74 \pm 0,10$	( $T = 293$ )	Р Д	[469]
193	0,34	( $T = 293$ )	—	[483]
193	0,17	( $T = 293$ )	Р Д	[469]
157	0,26	( $T = 293$ )	Р Д	[469]
См.рис. 3.49	См.дополнение	( $T = 293, p < 10^{-2}$ )	Р Д	[485]
157	0,06	$T = 293$	См.дополнение и табл. П.1	[498]
355; 337; 266; 212	См.дополнение	$p_{NO_2} \rightarrow O(T=293)$	—	[471]
157	0,02	$T = 3$	—	[480]
157	0,02	$T = 3$	—	[480]
617±540	1	—	Р Д См. дополнение	[477]
249	$0,57 \pm 0,03$	—	См.дополнение и п. 4.12.1	[446]
249	$0,43 \pm 0,03$	—	См.дополнение и п. 4.12.1	[446]

Примечание. Р Д — рекомендуемые данные.



(по-видимому, это электронная дезактивация  $B, v < 6$ ) – очень медленный процесс: вероятность дезактивации при соударении варьирует от  $3 \cdot 10^{-4}$  (He) до  $2 \cdot 10^{-3}$  ( $\text{Cl}_2$ ). Дезактивация  $B, v < 6$  молекулами  $\text{O}_2$  – более эффективный процесс, что, по-видимому, обусловлено возможностью возбуждения  $\text{O}_2(a^1\Delta_g, v)$  [475].

Высказано предположение, что преддиссоциация  $B, v$  вызвана вибронным взаимодействием со слабосвязанным состоянием типа симметрии 1, по-видимому,  $^1\Pi$ , которое пересекает левое крыло КПЭ  $B, v$  вблизи порога диссоциации на  $\text{Br} + \text{Cl}$  [482].

Уточнены некоторые спектроскопические константы состояния  $E0^+$  (см. табл. 3.11). Показано, что оно возмущено состоянием  $\beta 1$ , сходящимся адиабатически, как и  $E0^+$ , к  $\text{Br}^+ (^3P_2) + \text{Cl}^- (^1S)$ , и расположенным несколько ниже  $E0^+$  [450].

**Иодид водорода HI.** Показано, что абсолютный квантовый выход образования I при фотолизе  $\text{HI } \Phi_I^{\text{HI}} (\lambda = 193 \text{ нм}) > 0,9$  [494].

**Бромид водорода HBr.** Исследован фотораспад  $\text{HBr}, \lambda = 193 \text{ нм}$ . Показано, что  $\Phi_{\text{Br}}^{\text{HBr}} (\lambda = 193 \text{ нм}) = 0,14$ . Оптический переход, приводящий к распаду  $\text{HBr}$  на  $\text{H} + \text{Br}^*$ , – перпендикулярный,  $\Delta\Lambda (\Delta\Omega) = \pm 1$ , хотя к этим продуктам сходится состояние  $0^+$ . Высказано предположение, что поглощение  $\text{HBr}, \lambda = 193 \text{ нм}$ , обусловлено переходом  $1 (^1\Pi, ^3\Sigma^+) \leftarrow X0^+, 0$  (см. рис. 3.40), а в процессе диссоциации состояния (состояний) 1 наблюдается его (их) взаимодействие с состоянием  $0^+$ , сходящимся к  $\text{H} + \text{Br}^*$  [494]. Подобный эффект имеет место при фотораспаде HI (см. сс. в [494]) и HCl (см. п. 3.10.4 и [193]).

**Хлорид водорода HCl.** Измерены отношения  $\Phi_{\text{Cl}}^{\text{HCl}} (\lambda) / \Phi_{\text{Cl}}^{\text{HCl}} (\lambda) = 0,5$  [483],  $0,20 \pm 0,02$  [469] ( $\lambda = 193 \text{ нм}$ ) и  $\Phi_{\text{Cl}}^{\text{HCl}} (\lambda) / \Phi_{\text{Cl}}^{\text{HCl}} (\lambda) = 0,35 \pm 0,05$  ( $\lambda = 157 \text{ нм}$ ) [469]. Данные [469] великолепно согласуются с расчетными [193] (см. п. 3.10.4). Различие данных [483] и [469] вызвано, по-видимому, сильным влиянием столкновительных процессов в [483] (см. анализ в [469]).

**Фториды водорода и дейтерия HF, DF.** Произведено отнесение полос в спектре излучения DF, переход  $B^1\Sigma^+, v' = 0 \div 5 (V^1\Sigma^+, v \text{ на рис. 3.46}) \rightarrow X^1\Sigma^+, v'' = 16 \div 26$ . Построены кривые РКР DF ( $B$ ), получены колебательные и вращательные спектроскопические константы  $B$ - и  $X$ -состояний, а также ФФК для наблюдаемого перехода [452].

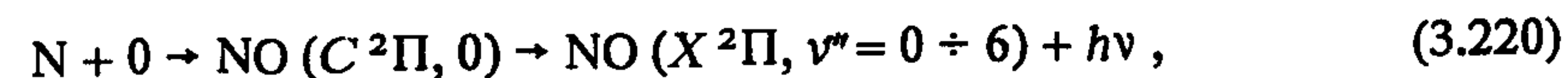
Определены значения  $T_0$  состояний  $C^1\Pi$  ( $2^1\Pi$  на рис. 3.46) молекул HF и DF, равные 13,03 и 13,05 эВ соответственно; состояния  $B, v; C, v$  и  $D, v$  возмущают друг друга [481].

**Оксид углерода CO.** Проведены расчеты радиационных времен жизни некоторых колебательных уровней состояний  $A^1\Pi, 0; e^3\Sigma^-, 1; d^3\Delta, 4$  для вращательных уровней  $J' = 1 \div 29$ . Проанализированы литературные данные по радиационным временам жизни этих и  $a'^3\Sigma^+$ -состояний, произведено сопоставление значений, полученных в экспериментах и расчетным путем. Отмечено влияние на  $\tau_{\text{рад}}^{A,0}$  замешивания состояний  $A^1\Pi$  и триплетных [456].

**Оксид азота NO.** Проведены исследования зависимости времени жизни индивидуальных вращательных уровней смешанных состояний  $B^2\Pi_{3/2}, 7; C^2\Pi_{1/2, 3/2}, 0$ , а также  $A^2\Sigma^+, 4; D^2\Sigma^+, 0$ . Показано, что уровни состояний  $A, v$  и  $D, v$  не преддиссоциированы. Радиационное время жизни и степень замешивания состояний  $B, 7$  и  $C, 0$  сильно зависят от значения вращательного квантового числа  $J$  [485].

Исследован двухфотонный фотораспад  $\text{NO}, \lambda/2 = 134,8 \div 129,5 \text{ нм}$ . Сделан вывод, что уровни ридберговских состояний  $5s\sigma, 3; 4d\pi^-, 2; 5d\pi^-, 1$  распадаются преимущественно на  $\text{N} (^2D) + 0 (^3P)$ , а валентного  $G^2\Sigma^-$  – на  $\text{N} (^4S) + 0 (^3P)$  (см. рис. 3.49) [457].

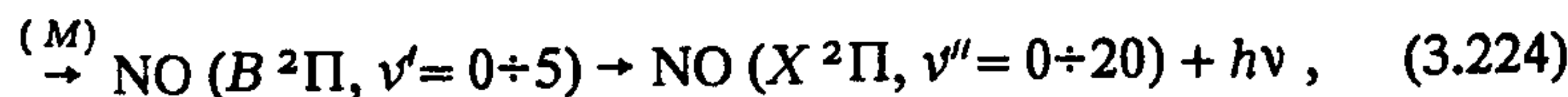
А. Ф. Вилесовым, А. А. Матвеевым и автором проведено комплексное исследование влияния условий эксперимента (состава и давления частиц – третьих тел,  $M = \text{He}, \text{N}_2, \text{O}_2$ , температуры, изотопного состава  $^{14}\text{N}, ^{16}\text{N}, ^{16}\text{O}, ^{18}\text{O}$ ) на уровневые константы скорости рекомбинации с излучением атомов  $0 (^3P) \equiv 0$  и  $\text{N} (^4S) \equiv \text{N}$ :



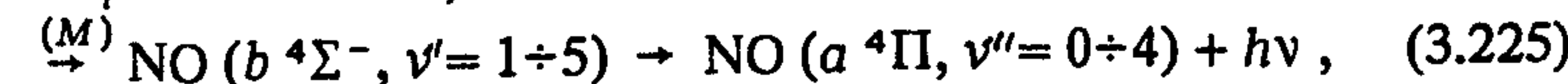
–  $\delta$ -полосы  $\text{NO}, \lambda = 191,5 \div 250 \text{ нм}$ ;



–  $\gamma$ -полосы  $\text{NO}, \lambda = 200 \div 320 \text{ нм}$ ;



–  $\beta$ -полосы  $\text{NO}, \lambda = 200 \div 520 \text{ нм}$ ;



полосы Огавы  $\text{NO}, \lambda = 700 \div 1150 \text{ нм}$

(уровневые константы скорости  $k_i^v = I_i ([M], T) / [N] [O]$ , где  $I$  – интенсивность хемилюминесценции в реакциях  $i = 220, 222 \div 225$  с уровней  $b, B, A, C; v'$  на нижележащие уровни в наблюдаемых переходах). Небольшая часть полученных данных представлена на рис. Д.2, Д.3 и в табл. Д.2.



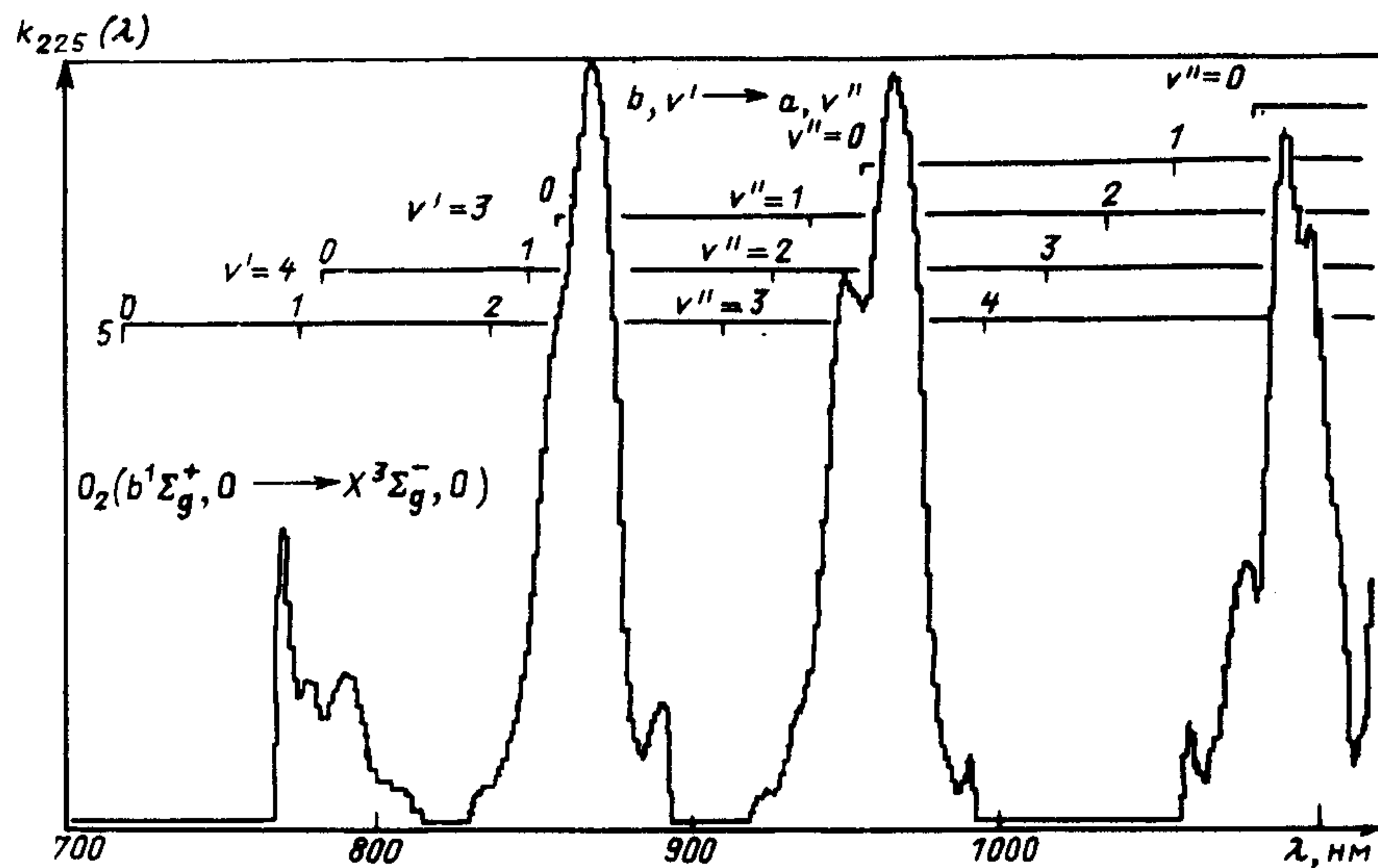


Рис. Д.2. Спектр рекомбинации с излучением  $N(^4S)$  и  $O(^3P)$ , полосы Оавы: спектральное разрешение  $\Delta\lambda = 4$  нм;  $T = 293$  К;  $p = 26$  Па;  $p_{O_2} = 2,6$  Па;  $p_{He} = 5,2$  гПа

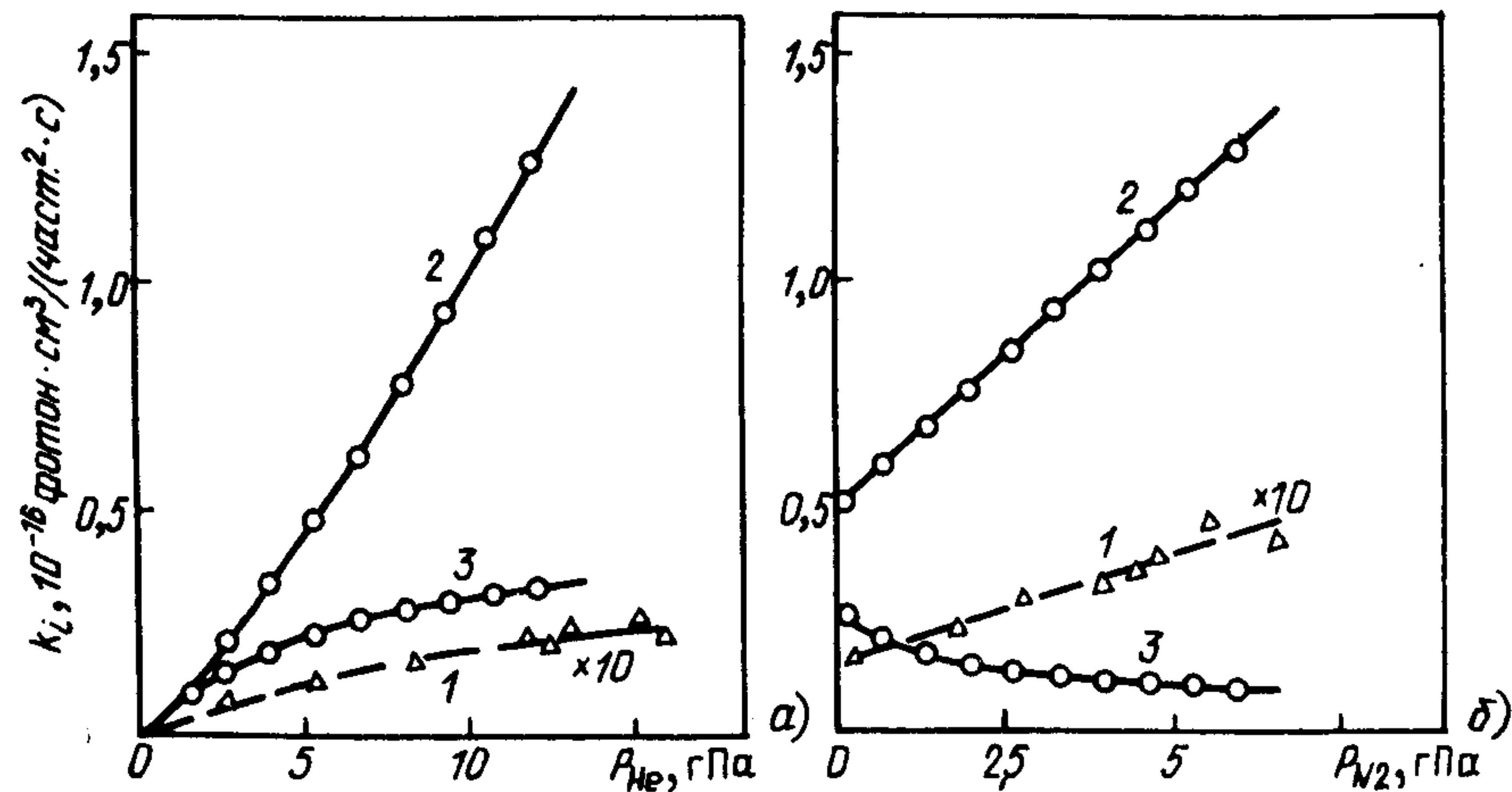


Рис. Д.3. Зависимость констант скорости хемилюминесценции в реакциях (3.222) – (3.223) – 1, (3.224) – 2, (3.225) – 3 от давления гелия (а), азота (б);  $p_{He} = 4,5$  гПа (б);  $T = 293$  К; погрешности измерений указаны в табл. Д.2

Показано, что предлагаемые ранее механизмы реакции (3.224), согласно которым уровни  $B, v$  заселяются посредством индуцированных столкновений переходов из  $a, v$  и (или)  $b, v$  (см. п. 3.12.2 и [73]), не в состоянии удовлетворительно описать полученные данные. "Предшественником" уровней  $B, v$  является основное состояние  $NO$ . Уровень  $A, 0$  заселяется оптически из  $C, 0$  (см. § 3.12), а также столкновительно из  $X, 0$ . Предварительные результаты этих исследований опубликованы в [443].

**Пары воды  $H_2O$ .** Исследования (теоретические и экспериментальные) фотопроцессов в  $H_2O$  касались главным образом распределения внутренней энергии в  $OH(X^2\Pi, v, J; A^2\Sigma^+, v, J)$  (см., например, [472, 488] и сс.).

**Сероводород  $H_2S$ .** Практически все известные нам работы, вышедшие в свет за рассматриваемый период времени, посвящены исследованию динамики фотораспада  $H_2S$  на  $HS(X^2\Pi) + S$  при  $\lambda > 193$  нм (см., например, [493] и сс.) и двухфотонному фотолизу  $H_2S, \lambda/2 > 142$  нм (см. [479] и сс.). В последнем случае зарегистрировано образование  $H_2(X^1\Sigma_g^+) + S(^3P, ^1D, ^1S)$ .

**Диоксид углерода  $CO_2$ .** Измерен относительный квантовый выход фотораспада  $CO_2$  на  $CO(X^1\Sigma^+) + O(^3P)$ ,  $\Phi_{O(^3P)}^{CO_2}(\lambda = 157 \text{ нм}) = 0,06$  [получен в предположении, что  $\Phi_{CO_2}(\lambda = 157 \text{ нм}) = 1$ ] [498]. Отметим, что при условиях эксперимента [498] ( $p_{CO_2} = 40$  гПа,  $p_{общ} = 40$  гПа)  $\Phi_{CO_2}(\lambda = 157 \text{ нм}) = 0,4 \div 0,5$ , см. табл. П.1. С учетом этого из данных [498] следует  $\Phi_{O(^3P)}^{CO_2}(\lambda = 157 \text{ нм}) = 0,03$ , что не противоречит данным [63].

**Диоксид азота  $NO_2$ .** Со спектральным разрешением  $\Delta\lambda = 0,04$  нм, шагом  $0,05$  нм и с учетом поглощения  $N_2O_4$  измерен спектр поглощения  $NO_2$  (данные представлены в виде таблицы) [478].

Исследована тонкая структура фотофрагмента  $NO_2 - O(^3P_{2,1,0})$ ,  $\lambda = 335; 337; 266$  нм:  $\alpha = \Phi_{O(^3P_2)}^{NO_2}(\lambda) : \Phi_{O(^3P_1)}^{NO_2}(\lambda) : \Phi_{O(^3P_0)}^{NO_2}(\lambda) = 1:0,19:0,03$ , а при  $\lambda = 212$  нм  $\alpha = 1,0 : 0,35 : 0,08$ . Значения  $\alpha$  заметно отличаются от статистического  $\alpha = 1 : 0,6 : 0,2$ . Отличие  $\alpha$  ( $\lambda = 212$  нм) от измеренного при  $\lambda = 355 \div 266$  нм обусловлено, по видимому, различием состояний, из которых образуются фотопродукты (см. п. 4.6.1) [471].

Измерено  $k_{62}(\lambda)$ ,  $\lambda = 350 \div 1700$  нм [рекомбинация с излучением  $O(^3P)$  и  $NO(X^2\Pi)$ ]. Калибровка осуществлялась по люминесценции  $O_2(a^1\Delta_2, 0)$  в предположении, что  $A_{O_2(a,0)} = 2,6 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . Измеренное  $k_{62}(\lambda = 1270 \text{ нм}) = (6,2 \pm 1,2) \cdot 10^{-20} \text{ фотон} \times$



Таблица Д.2. Процессы рекомбинации с излучением фрагментов двух-, трехатом

Номер реакции	Реакция	Обозначение константы	M
(3.72)	$I+I^* \xrightarrow{(M)} I_2(B, \nu') \rightarrow I_2(X, \nu'') + h\nu$	$k_{хл}^2$	CF <sub>3</sub> I CF <sub>3</sub> CFICF <sub>3</sub> He Ar CO <sub>2</sub>
(3.74)	$2 I^* \xrightarrow{(M)} I_2(I_u) \rightarrow I_2(I_g) + h\nu$	$k_{хл}^2$	CF <sub>3</sub> CFICF <sub>3</sub>
(3.220)	$N+O \rightarrow NO(C^2\Pi, \nu'=0) \rightarrow NO(X^2\Pi, \nu''=0+6) + h\nu$	$k_{хл}^2$	O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , He
(3.222)	$N+O \rightarrow NO(C^2\Pi, \nu=0) \rightarrow NO(A^2\Sigma^+, \nu=0) + h\nu \rightarrow NO(X^2\Pi, \nu=0+6) + h\nu$	$k_{хл}^2 ([M])$	He
	$N+O \xrightarrow{(M)} NO(A^2\Sigma^+, \nu'=0) \rightarrow NO(X^2\Pi, \nu''=0+6) + h\nu$		He, N <sub>2</sub>
(3.224)	$N+O \xrightarrow{(M)} NO(B^2\Pi, \nu'=0+5) \rightarrow NO(X^2\Pi, \nu''=0+13) + h\nu$	$k_{хл}^3$ $k_{хл}^2 ([M])$ $k_{хл}^3$ $k_{хл}^2 ([M])$ $k_{хл}^2 ([M], T)$	He He He, N <sub>2</sub> He, N <sub>2</sub> He, N <sub>2</sub>
(3.225)	$N+O \xrightarrow{(M)} NO(b^4\Sigma^-, \nu'=1+5) \rightarrow NI(a^4\Pi, \nu''=0+4) + h\nu$	$k_{хл}^2 ([M])$	He He, N <sub>2</sub>
(4.63)	$O(^3P) + NO(X^2\Pi) \xrightarrow{(M)} NO_2(^2B_2, ^2B_1) \rightarrow NO_2(\tilde{X}^2A_1) + h\nu$	$k_{хл}^2 (\lambda)$	O <sub>2</sub>

Примечание. 1 — с точностью до x2; 2 — оценка; <sup>a</sup> — абсолютная калибровка

ных молекул

$k_{хл}^3$ фотон·см <sup>6</sup> част. <sup>3</sup> ·с	$k_{хл}^2$ фотон·см <sup>3</sup> част. <sup>2</sup> ·с	Ограничения: давление, Па; температура, К; спектральный интервал наблюдения хемилюминесценции	Категория данных, погрешность, примечания	Литература
—	4·10 <sup>-15</sup>	$p \geq 60, T = 293$	1, Р Д	[454]
—	3·10 <sup>-15</sup>	$p \geq 60, T = 293$	1, Р Д	[454]
—	1,2·10 <sup>-14</sup>	$p \geq 2,6 \cdot 10^4, T = 293$	1, Р Д	[454]
—	7·10 <sup>-15</sup>	$p \geq 2,6 \cdot 10^4, T = 293$	1, Р Д	[454]
—	3,5·10 <sup>-15</sup>	$p \geq 2,6 \cdot 10^4, T = 293$	1, Р Д	[454]
—	3,5·10 <sup>-17</sup>	$p \approx 62, T = 293$	2, Р Д	[454]
—	0,34·10 <sup>-17</sup>	$p_M < 2600, T = 293$	1 <sup>a</sup>	См. текст дополнения
—	См. рис. Д. 3, а	См. рис. Д. 3, а	Р Д <sup>a</sup> , ±50%	То же
—	См. рис. Д. 3, б	См. рис. Д. 3, б	Р Д <sup>a</sup> , ±50%	" "
3,54·10 <sup>-34</sup>	См. рис. Д. 3, а	См. рис. Д. 3, а	Р Д <sup>a</sup> , ±35%	" "
—	См. рис. Д.3, а	См. рис. Д.3, а	Р Д <sup>a</sup> , ±35%	" "
5,1·10 <sup>-34</sup>	См. рис. Д.3, б	См. рис. Д.3, б	Р Д, ± 40%	" "
—	См. рис. Д.3, б	См. рис. Д.3, б	Р Д <sup>a</sup> , ± 40%	" "
—	1,5·10 <sup>-17</sup> × × exp	[He] = 1,65·10 <sup>17</sup> см <sup>-3</sup>	Р Д <sup>a</sup>	" "
—	$\frac{3000 \pm 160}{RT}$ Дж	[N <sub>2</sub> ] = 6,6·10 <sup>15</sup> см <sup>-3</sup>	± 50%	
—	См. рис. Д.3, а	См. рис. Д.3, а	Р Д <sup>a</sup> , ± 50%	" "
—	См. рис. Д.3, б	См. рис. Д.3, б	Р Д <sup>a</sup> , ± 60%	" "
—	(6,2±1,2)·10 <sup>-20</sup>	(T = 293)	См. текст дополнения и п. 4.6.2	[448]

$\lambda = 1270$  нм

произведена по  $k_{16}(\lambda)$ ,  $\lambda = 530 \pm 560$  нм, см. п. 3.3.2 и табл. П.2.



$\times \text{ см}^3/(\text{част.}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{нм})$  [448] хорошо согласуется с данными [199, 414]; спектры хемилюминесценции, полученные в этой работе и в [199, 414], согласуются тоже хорошо.

**Диоксид серы  $\text{SO}_2$ .** Исследован двухфотонный фотораспад  $\text{SO}_2$ ,  $\lambda/2 = 154$  и  $124$  нм. Зарегистрированы следующие каналы фотораспада:  $\text{SO}(X^3\Sigma^-) + \text{O}(^3P)$ ,  $\text{SO}(X) + \text{O}(^1D)$ ,  $\text{SO}(a^1\Delta) + \text{O}(^3P)$  ( $\lambda/2 = 154$  нм), а также  $\text{SO} + \text{O}$  и  $\text{S} + \text{O}$  ( $\lambda/2 = 124$  нм) [455].

**Карбонилсульфид  $\text{OCS}$ .** Показано, что  $\Phi_{S(^1D)}^{\text{OCS}}(\lambda) < 0,02$ ,  $\Phi_{S(^3P)}^{\text{OCS}}(\lambda) < 0,02$  ( $\lambda = 157$  нм) [480].

**Нитрозилхлорид  $\text{NOCl}$ .** Теоретически и экспериментально исследована динамика фотораспада  $\text{NOCl}$  [ $\lambda = 617 \div 540$  нм,  $E$ -полоса, переход  $\tilde{T}_1(1^3A'') \leftarrow \tilde{X}^1A', 0$ ]. Показано, в частности, что  $\tau_{\text{ж}}^{\text{NOCl}(\tilde{T}_1)} = 10^{-14} \div 10^{-12}$  с [477].

**Иодистый циан  $\text{ICN}$ .** Исследована динамика фотораспада  $\text{ICN}$ ,  $\lambda = 249$  нм. Показано, что  $\Phi_{I^*}^{\text{ICN}}(\lambda) = 0,43 \pm 0,03$ . Фотораспад  $\text{ICN}$  на  $I^* + \text{CN}(X^2\Sigma^+)$  — преимущественно коллинеарный, время жизни  $\text{ICN}^*$  по отношению к этому процессу  $\tau_{\text{ж}}^{\text{ICN}^*} = (90 \pm \pm 15)$  фс. Фотораспад  $\text{ICN}$  на  $I + \text{CN}(X)$  имеет смешанный параллельно-перпендикулярный характер и происходит в группе симметрии  $C_s$ ; состояние  $\text{ICN}$ , в которое осуществляется оптический переход, пересекается с другими [446] (см. п. 4.12.1).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Акопян М. Е., Виноградов И. П., Правиллов А. М. // Тр. Гос. оптического ин-та им. С. И. Вавилова. Л.: Изд-во ГОИ, 1987. Т. 65. Вып. 199. С. 56–67.
2. Алексеев А. Б., Правиллов А. М. // Химия высоких энергий. 1984. Т. 18, № 2. С. 99–102.
3. Алексеев А. Б., Правиллов А. М., Сидоров И. И. и др. // Квантовая электроника. 1987. Т. 14, № 12. С. 2421–2427.
- 3а. Алексеев А. Б., Иванов В. С., Правиллов А. М. и др. // Оптика и спектроскопия. 1990. Т. 69, вып. 1. С. 93–96.
4. Андреев Е. А., Никитин Е. Е. // Химия плазмы / Под ред. Б. М. Смирнова. М.: Атомиздат, 1976. Вып. 3. С. 28–94.
5. Бибинов Н. К., Вилесов Ф. И., Виноградов И. П. и др. // Квантовая электроника. 1979. Т. 6, № 7. С. 1430–1441.
6. Бибинов Н. К., Виноградов И. П., Правиллов А. М. // Оптика и спектроскопия. 1982. Т. 53, вып. 5. С. 831–836.
7. Бибинов Н. К., Виноградов И. П. // Там же. 1983. Т. 54. Вып. 2. С. 232–237.
8. Бибинов Н. К., Виноградов И. П. // Химическая физика. 1983. № 12. С. 1624–1628.
9. Бибинов Н. К., Виноградов И. П. // Химия высоких энергий. 1985. Т. 19, № 5. С. 429–433.
10. Бибинов Н. К., Виноградов И. П. // Оптика и спектроскопия. 1985. Т. 59, вып. 2. С. 317–321.
11. Бубен С. Н., Чайкин А. М. // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21, № 6. С. 1591–1592.
12. Бугрим Е. Д., Макренко С. Н., Белокриницкий Н. С. и др. // Укр. физ. журн. 1981. Т. 26, № 8. С. 1282–1286.
13. Быстров Д. С., Вилесов А. Ф., Правиллов А. М. и др. // Химическая физика. 1987. Т. 6, № 9. С. 1173–1182.
14. Ватанабе К. // Исследование верхней атмосферы с помощью ракет и спутников: Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. С. 280–289.
15. Вероятности оптических переходов двухатомных молекул / Под ред. Р. В. Хохлова. М.: Наука, 1980.
16. Вилесов А. Ф., Правиллов А. М., Сидоров И. И. и др. // Химическая физика. 1983. № 10. С. 1373–1182.
17. Вилесов А. Ф., Правиллов А. М., Смирнова Л. Г. // Тез. докл. II Всесоюзного семинара по хемилюминесценции. Уфа: Изд-во БФАН СССР, 1986. С. 11.
18. Вилесов А. Ф., Правиллов А. М., Смирнова Л. Г. // Химическая физика. 1987. Т. 6, № 10. С. 1421–1428.
19. Вилесов А. Ф., Правиллов А. М., Смирнова Л. Г. // Там же. 1987. Т. 6, № 9. С. 1183–1191.
20. Вилесов А. Ф., Правиллов А. М., Смирнова Л. Г. // Там же. 1988. Т. 7, № 1. С. 78–84.
21. Вилесов А. Ф., Правиллов А. М., Смирнова Л. Г. // Оптика и спектроскопия. 1988. Т. 65, вып. 3. С. 747–750.
22. Виноградов И. П., Вилесов Ф. И. // Там же. 1976. Т. 40, вып. 1. С. 58–62.
23. Виноградов И. П., Вилесов Ф. И. // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51, № 8. С. 2013–2016.
24. Виноградов И. П., Фирсов В. В. // Химия высоких энергий. 1980. Т. 14, № 1. С. 19–22.
25. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул: Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1949.
26. Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул: Пер. с англ. М.: Мир, 1969.
27. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул: Пер. с англ. М.: Мир, 1949.
28. Глестон С. Теоретическая химия: Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1950.
29. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Шелепин Л. Л. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука, 1980.



30. Дементьев А. И., Симкин В. Я. Физика многочастичных систем. Киев: Наукова думка, 1987. С. 24–36.
31. Елецкий А. В., Смирнов Б. М., Шляпников Г. В. // Оптика и спектроскопия. 1974. Т. 36, вып. 6. С. 1075–1082.
32. Ельяшевич М. В. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Физматгиз, 1962.
33. Зайдель А. М., Шредер Э. Я. // Спектроскопия вакуумного ультрафиолета. М.: Наука, 1967.
34. Зуев В. С., Канаев А. В., Михеев Л. Д. // Квантовая электроника. 1984. Т. 11, № 2. С. 354–365.
35. Иванов В. С., Козлов А. С., Правилон А. М. и др. // Квантовая электроника. 1980. Т. 7, № 5. С. 993–1005.
36. Калверт Дж., Питтс Дж. // Фотохимия: Пер. с англ. М.: Мир, 1968.
37. Каллир А., Ламберт Дж. // Возбужденные частицы в химической кинетике: Пер. с англ. М.: Мир, 1973. С. 214–317.
38. Кондратьев В. Н. Константы скорости газозазных реакций: Справочник. М.: Наука, 1970.
39. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Кинетика и механизм газозазных реакций. М.: Наука, 1974.
40. Красноперов Л. Н., Панфилов В. Н. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20, № 2. С. 540.
41. Курманалиева Г. Р., Шляпников Г. В., Шматов И. П. // Оптика и спектроскопия. 1979. Т. 46, вып. 6. С. 850–857.
42. Ландау Л. Л., Лифшиц Е. М. // Квантовая механика. – 4-е изд. М.: Физматгиз, 1989.
43. Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния: Пер. с англ. М.: Мир, 1968.
44. Медведев Э. С., Ошеров В. И. Теория безызлучательных переходов в многоатомных молекулах. М.: Наука, 1983.
45. Молекулярные постоянные неорганических соединений: Справочник / Под ред. К. С. Краснова. Л.: Химия, 1979.
- 45а. Мулдаметов З. М., Минаев Б. Ф., Кеэле Г. А. Оптические и магнитные свойства триплетного состояния. Алма-Ата: Наука, 1983.
46. Никитин Е. Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов. М.: Химия, 1970.
47. Никитин Е. Е. // Успехи химии. 1974. Т. 43, вып. 11. С. 1905–1930.
48. Окабе Х. Фотохимия малых молекул: Пер. с англ. М.: Мир, 1981.
49. Полак Л. С., Словецкий Д. И. // Теорет. эксперим. химия. 1975. Т. 11, вып. 1. С. 16–25.
50. Правилон А. М., Вилесов Ф. И. // Успехи фотоники. Л.: Изд-во ЛГУ, 1973. Вып. 3. С. 3–30.
51. Правилон А. М., Карпов Л. Г., Смирнова Л. Г. и др. // Химия высоких энергий. 1973. Т. 7, № 4. С. 335–341.
52. Правилон А. О., Смирнова Л. Г., Сумбаев И. О. // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52, № 8. С. 1863–1866.
53. Правилон А. О., Смирнова Л. Г. // Кинетика и катализ. 1978. Т. 19, вып. 5. С. 1115–1122.
54. Правилон А. М. // Химия высоких энергий. 1981. Т. 15, № 4. С. 343–346.
55. Правилон А. М., Смирнова Л. Г. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22, вып. 1. С. 107–111.
56. Правилон А. М., Смирнова Л. Г. // Там же. 1981. Т. 22, вып. 3. С. 559–563.
57. Правилон А. М., Смирнова Л. Г. // Там же. 1981. Т. 22, вып. 4. С. 832–832.
58. Правилон А. М. // Квантовая электроника. 1981. Т. 8, № 7. С. 1397–1424.
59. Правилон А. М., Рябов С. Е. // Химия высоких энергий. 1982. т. 16, № 5. С. 422–425.
60. Правилон А. М., Рябов С. Е., Шульпяков И. О. // Химическая физика. 1984. Т. 3, № 5. С. 680–683.
61. Правилон А. М., Рябов С. Е. // Там же. 1984. Т. 3, № 7. С. 939–949.
62. Правилон А. М., Сидоров И. И., Скороходов В. А. // Там же. 1984. Т. 3, № 4. С. 537–545.

63. Правилон А. М., Шульпяков И. О. // Там же. 1984. Т. 3, № 11. С. 1532–1543.
64. Правилон А. М., Протопопов С. В., Сидоров И. И. и др. // Там же. 1984. Т. 3, № 9. С. 1279–1286.
65. Правилон А. М., Смирнова Л. Г. // Физико-химические процессы в низкотемпературной плазме. М.: Изд-во ИНХС ИН СССР, 1985. С. 86–114.
66. Правилон А. М., Сидоров И. И., Скороходов В. А. // Химическая физика. 1986. Т. 5, № 1. С. 3–7.
67. Правилон А. М., Сидоров И. И., Скороходов В. А. // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26, вып. 5. С. 1044–1049.
68. Правилон А. М., Шульпяков И. О. // Химия высоких энергий. 1985. Т. 19, № 5. С. 434–437.
69. Правилон А. М., Шульпяков И. О. // Там же. Т. 19, № 6. С. 511–516.
70. Правилон А. М., Шульпяков И. О. // Там же. 1986. Т. 20, № 1. С. 38–42.
71. Правилон А. М. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1987. Т. 51, № 3. С. 508–515.
72. Правилон А. М. // Химия высоких энергий. 1987. Т. 21, № 4. С. 291–304.
73. Правилон А. М. // Химия плазмы / Под ред. Б. М. Смирнова. М.: Энергоатомиздат, 1987. Вып. 14. С. 65–102.
74. Рабек Я. // Экспериментальные методы в фотохимии и фотофизике. М.: Мир, 1985. Т. 1, 2.
75. Радциг А. А., Смирнов Б. М. Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1980.
76. Смирнов Б. М., Шляпников Г. В. // Химия плазмы / Под ред. Б. М. Смирнова. М.: Атомиздат, 1976. Вып. 3. С. 130–188.
77. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Справочное изд. в 4-х томах / Под ред. В. П. Глушко, Л. В. Гурвич. М.: Наука, 1978; Т. 1, 1979; Т. 2, 1981; Т. 3, 1983, Т. 4.
78. Хохштрассер Р. Молекулярные аспекты симметрии: Пер. с англ. М.: Мир, 1968.
79. Хьюбер К. П., Герцберг Г. Константы двухатомных молекул. Т. 1, 2: Пер. с англ. М.: Мир, 1984.
80. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974.
81. Яковлева А. В. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1950. Т. 14, № 4. С. 516–519.
82. Addison M. C., Donovan R. J., Fotakis G. // Chem. Phys. Letts. 1980. Vol. 74, N 1. P. 58–62.
83. Alberti F., Huber K. P., Looi E. C. // J. Molec. Spectrosc. 1983. Vol. 102, N 2. P. 289–296.
84. Alvarino J. M., Gonzalez L. F., Hernandez M. L. e. a. // Spectroscopy Letts. 1983. Vol. 16, N 7. P. 541–553.
85. Amimoto S. T., Force A. P., Wiesenfeld J. R. // Chem. Phys. Letts. 1978. Vol. 60, N 1. P. 40–43.
86. Amimoto S. T., Force A. P., Wiesenfeld J. R. e. a. // J. Chem. Phys. 1980. Vol. 73, N 3. P. 1244–1247.
87. Ashfold M. N. R., Macpherson M. F., Simons J. P. // Topics in Current Chemistry. Berlin e. a.: Springer Verlag, 1979. Vol. 86. P. 1–90.
88. Azumi T., Matsuzaki K. // Photochem. and Photobiol. 1977. Vol. 25, N 3. P. 315–326.
89. Balasubramanian K. // J. Molec. Spectrosc. 1985. Vol. 110, N 2. P. 339–346.
90. Ballash N. M., Armstrong D. A. // Spectrochimica Acta. 1974. Vol. 30a, N 4. P. 941–944.
91. Bass A. B., Ledford A. E., Jr., Laufer A. A. // J. Res. NBS US 1976. Vol. 80a, N 2. P. 143–160.
92. Bates D. R. // Monthly Notices Roy. Astronom. Soc. 1951. Vol. 111, N 3. P. 303–314.
93. Baugham S. L., Hoffman H., Leone S. P. e. a. // Far. Disc. Chem. Soc. 1979. N 67. P. 306–315.
94. Baulch D. L., Cox R. A., Hampson R. F. e. a. // J. Phys. Chem. Ref. Data, 1980. Vol. 9, N 2. P. 295–471.
95. Bayes K. D., Kistiakowsky G. B. // J. Chem. Phys. 1960. Vol. 32, N 4. P. 992–1000.
96. Becker K. N., Fink E. H., Groth W. // Far. Disc. Chem. Soc. 1972. N 53. P. 35–51.
97. Becker K. N., Groth W., Thrane D. // Simpos. (Internat.) on Combustion 14-th Pittsburg/Combustion Institute. 1973. P. 353–363.
98. Belocrnitskij N. S., Kernazitskij L. A., Spak M. T. // Chem. Phys. Letts. 1980. Vol. 72, N 1. P. 199–201.



99. Berman M. R., Whitefield P. D. // *Ibid.* 1985. Vol. 122, N 1-2. P. 78-81.
100. Berwanger P., Wiswanathan K. S., Tellinghuisen J. // *J. Molec. Spectrosc.* 1982. N 2 P. 275-285.
101. Bethe H., Salpeter E. B. // *Encyclopedia of Physics.* Berlin e. a. 1957. Vol. 35. P. 372.
102. Bixon M., Jortner J. // *J. Chem. Phys.* 1989. Vol. 50, N 8. P. 3284-3290.
103. Black G., Sharpless R. L., Slinger G. e. a. // *Ibid.* 1975. Vol. 62, N 11. P. 4274-4277.
104. Black G. A., Sharpless R. L., Slinger T. G. // *Ibid.* 1975. Vol. 62, N 11. P. 4546-4550.
105. Black G., Sharpless R. L., Slinger T. G. // *Ibid.* 1977. Vol. 66, N 5. P. 2113-2117.
106. Black G., Sharpless R. L. // *Ibid.* 1979. Vol. 70, N 12. P. 5567-5570.
107. Black G., Jusinski E. // *Chem. Phys. Letts.* 1986. Vol. 124, N 1. P. 90-92.
108. Borrel P., Guyon P. M., Glass-Maujean M. // *J. Chem. Phys.* 1977. Vol. 66, N 2. P. 817-818.
109. Brand J. C. D., Cross R. J., Hoy A. R. // *Canad. J. Phys.* 1978. Vol. 56, N 3. P. 327-333.
110. Brand J. C. D., Hoy A. R. // *J. Molec. Spectrosc.* 1983. Vol. 97, N 2. P. 379-388.
111. Brand J. C. D., Deshpande K. D., Hoy A. R. e. a. // *Ibid.* 1983. Vol. 100, N 3. P. 416-428.
112. Brand J. C. D., Bussiers D., Hoy A. R. e. a. // *Canad. J. Chem.* 1984. Vol. 62, N 12. P. 1947-1953.
113. Brand J. C. D., Hoy A. R., Jawant S. M. // *J. Molec. Spectrosc.* 1984. Vol. 106, N 2. P. 388-394.
114. Brand J. C. D., Hoy A. R., Risbud A. C. // *Ibid.* 1985. Vol. 113, N 1. P. 47-53.
115. Brand J. C. D., Hoy A. R. // *Ibid.* 1985. Vol. 114, N 1. P. 219-227.
116. Brand J. C. D., Bussiers D., Hoy A. R. // *Ibid.* 1985. Vol. 113, N 2. P. 388-398.
117. Brand J. C. D., Dhott D. R., Hoy A. R. e. a. // *Ibid.* 1986. Vol. 119, N 2. P. 398-404.
118. Breckeridge W. H., Taube H. // *J. Chem. Phys.* 1970. Vol. 53, N 5. P. 1750-1767.
119. Brenner W., Gutowski R. W., Shane E. C. // *Chem. Phys. Letters.* 1974. Vol. 27, N 1. P. 138-140.
120. Brewer L., Tellinghuisen J. // *J. Chem. Phys.* 1972. Vol. 56, N 8. P. 3929-3938.
121. Brock J. C., Watson R. T. // *Chem. Phys. Letts.* 1980. Vol. 71, N 3. P. 371-375.
122. Browne R. J., Ogryzlo E. A. // *J. Chem. Phys.* 1970. Vol. 52, N 11. P. 5774-5780.
123. Broyer M., Vique J., Lehmann J. C. // *Ibid.* 1976. Vol. 64, N 11. P. 4793-4794.
124. Brus L. E., Bondybey V. E. // *Ibid.* 1976. Vol. 65, N 1. P. 71-76.
125. Brzozowski J., Erman P., Lyyra M. // *Phys. Scripta.* 1976. Vol. 14, N 6. P. 290-297.
126. Campbell I. M., Mason R. // *J. Photochem.* 1976. Vol. 5, N 2. P. 383-400.
127. Campbell I. M., Mason R. // *Ibid.* 1978. Vol. 8, N 5. P. 321-336.
128. Caplan C. E., Child M. S. // *Molecular Phys.* 1972. Vol. 23, N 2. P. 249-263.
129. Carrington T. // *J. Chem. Phys.* 1972. Vol. 57, N 5. P. 2033-2037.
130. Cartwright D. C., Hay P. J. // *Ibid.* 1979. Vol. 70, N 7. P. 3191-3203.
131. Castellano E., Schumacher H. J. // *Z. Phys. Chemie N. F.* 1962. Bd 34. S. 198-212.
132. Castano F., Martinez E., Martinez M. T. // *Chem. Phys. Lettes.* 1986. Vol. 128, N 2. P. 137-140.
133. Chapman D.A., Balasubramanian K., Lim S.H. // *Ibid.* 1985. Vol. 118, N 2. P. 192-196.
134. Charkraborty D.K., Tellinghuisen P.C., Tellinghuisen J. // *Ibid.* 1987. Vol. 141, N 1-2. P. 36-40.
135. Chevalayre J., Perrot J.P., Chastan J.M. e.a. // *Chem. Phys.* 1982. Vol. 67, N 1. P. 59-84.
136. Childe M.S., Bernstein R.B. // *J. Chem. Phys.* 1973. Vol. 59, N 11. P. 5916-5925.
137. Childe M.S. // *Molecular Physycs.* 1976. Vol. 32, N 6. P. 1495-1510.
138. Childe M.S., Lefebvre R. // *Chem. Phys. Letts.* 1978. Vol. 55, N 2. P. 213-218.
139. Chuljian D.T., Ozmet J., Simmons S.J. // *Internat. J. Quant. Chem. Quantum Chemistry Symposium N 16.* 1982. P. 435-444.
140. Churassy S., Martin F., Basic R. e.a. // *J. Chem. Phys.* 1981. Vol. 75, N. 10. P. 4863-4868.
141. Chutjian A., Segal G.A. // *Ibid.* 1972. Vol. 57, N 8. P. 3069-3082.
142. Clarc I.D., Noxon J.F. // *J. Geophys. Res.* 1970. Vol. 75, N 34. P. 7307-7310.
143. Clark B.K., Littlewood I.M. // *Chem. Phys.* 1986. Vol. 107, N 1. P. 97-103.
144. Clear R.D., Wilson K.R. // *J. Molec. Spectrosc.* 1973. Vol. 47, N 1. P. 39-44.
145. Clear R.D., Riley S.J., Wilson K.R. // *J. Chem. Phys.* 1975. Vol. 63, N 4. P. 1340-1347.
146. Clyne M.A.A., Thrush B.A. // *Proc. Roy. Soc. L.* 1962. Vol. A269. P. 404-418.
147. Clyne M.A.A., McDermid I.S. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II.* 1976. Vol. 72, N 12. P. 2241-2251.
148. Clyne M.A.A., McDermid I. S. // *Ibid.* P. 2252-2268.
149. Clyne M.A.A., Smith D.J. // *Ibid.* 1979. Vol. 75, N 4. P. 704-724.
150. Clyne M.A.A., Martinez E. // *Ibid.* 1980. Vol. 76, N 10. P. 1275-1292.
151. Cobos C., Castellano E., Shumacher H.J. // *J. Photochem.* 1983. Vol. 21, N 4. P. 291-312.
152. Coombe R.D., van Benthem M.H. // *J. Chem. Phys.* 1984. Vol. 81, N 7. P. 2984-2990.
153. Coxon J.A. // *J. Molec. Spectrosc.* 1971. Vol. 37, N 1. P. 39-68.
154. Coxon J.A. // *Molec. Spectrosc.* 1973. Vol. 1. P. 177-228.
155. Coxon J.A., Wickramaaratchi M.A. // *J. Molec. Spectrosc.* 1980. Vol. 79, N 2. P. 380-395.
156. Coxon J.A., Wickramaaratchi M.A. // *Ibid.* 1981. Vol. 87, N 1. P. 85-100.
157. Dalby F.W., Levy C.D.D., Vanderbilde J. // *Chem. Phys.* 1984. Vol. 85, N 1. P. 23-29.
158. Davis S.J., Hanko L., Wolf P.J. // *J. Chem. Phys.* 1985. Vol. 82, N 11. P. 4831-4837.
159. DeMore W.B., Mosesman M. // *J. Atmosph. Sci.* 1971. Vol. 28, N 6. P. 842-846.
160. Deperasinska I., Beswick J.A., Tramer A. // *J. Chem. Phys.* 1979. Vol. 71, N 6. P. 2477-2487.
161. De Vries M.S., VanVeen N.J.A., DeVries A.D. // *Chem. Phys. Letts.* 1978. Vol. 56, N 1. P. 15-17.
162. Diegelman M., Hohla K., Rebentrost F. e.a. // *J. Chem. Phys.* 1982. Vol. 78, N 3. P. 1233-1247.
163. Van Dishoek E.F. // *Ibid.* 1982. Vol. 77, N 7. P. 3693-3702.
164. Dobson D.S., James F.S., Gunning H.E. // *J. Phys. Chem.* 1975. Vol. 79, N 8. P. 771-775.
165. Docker M.P., Hodgson A., Simmons J.P. // *Molecul. Phys.* 1986. Vol. 57, N 1. P. 229-247.
166. Donovan R.J., Robertson P.J. // *Spectroscopy Letts.* 1972. Vol. 3, N 10. P. 361-369.
167. Donovan R.J., Nishi N. // *Chem. Phys. Letts.* 1985. Vol. 117, N 3. P. 286-289.
168. Douglas A.E., Huber K.-P. // *Canad. J. Phys.* 1965. Vol. 43, N 1. P. 74-81.
169. Donovan R.J., MacDonald M.A., Lawley K.P. e.a. // *Chem. Phys. Letts.* 1987. Vol. 138, N 6. P. 571-574.
170. Douglas A.E. // *J. Chem. Phys.* 1966. Vol. 45, N 3. P. 1007-1015.
- 170a. Dreiling T.D., Setser D.W. // *Ibid.* 1981. Vol. 75, N 9. P. 4360-4378.
171. Dressler K. // *Canad. J. Phys.* 1969. Vol. 47, N 5. P. 547-561.
172. Dreyer J.W., Perner D. // *J. Chem. Phys.* 1973. Vol. 58, N 3. P. 1195-1201.
173. Duff Y. Le, Cherqui M., Boursey E. e.a. // *Chem. Phys. Letts.* 1986. Vol. 127, N 6. P. 557-562.
174. Dutuit O., Tabche-Founile A., Nenner I. e.a. // *J. Chem. Phys.* 1985. Vol. 83, N 2. P. 584-596.
175. Eng R., Carrington T., Dugan C.H. e.a. // *Chem. Phys.* 1987. Vol. 113, N 1. P. 119-130.
176. England W.B., Ermler W.C., Wahl A.C. // *J. Chem. Phys.* 1979. Vol. 70, N 4. P. 1711-1719.
177. England W.B., Ermler W.C. // *J. Molec. Spectrosc.* 1981. Vol. 85, N 2. P. 341-347.
178. Farantos S.C., Murrel J.N. // *Chem. Phys.* 1981. Vol. 55, N 2. P. 205-214.
179. Felps W.S., Findley G.L., McGlynn S.P. // *Chem. Phys. Letts.* 1981. Vol. 81, N 3. P. 490-493.
180. Felps W.S., McGlynn S.P., Findley F.L. // *J. Molec. Spectrosc.* 1981. Vol. 86, N 1. P. 71-85.
181. Fontijn A., Meyer C.D., Schiff H.I. // *J. Chem. Phys.* 1984. Vol. 40, N 1. P. 64-70.
182. Forbes G.S., Cline J.E., Bradshaw B.C. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1938. Vol. 60, N 6. P. 1491-1496.
183. Fridh C., Ashbrinc L., Lindholm E. // *Chem. Phys.* 1978. Vol. 27, N 2. P. 169-181.
184. Gaedtk H., Troe J. // *Berichte Bunsenges. Phys. Chemie.* 1975. Bd 79, N 2. S. 184-191.
185. Gallagher J.W., Brion C.E., Samson J.A.R. e.a. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1988. Vol. 17, N 1. P. 9-153.



186. Gangi G.A., Burnelle L. // J. Chem. Phys. 1971. Vol. 55, N 2. P. 851-856.
187. Gardner P.J., Kasha M. // Ibid. 1969. Vol. 50, N 4. P. 1543-1552.
188. Gardner E.P., Sperry P.D., Calver J.G. // J. Geophys. Res. 1987. Vol. 192, Nd6. P. 6642-6652.
189. Gartner E.M., Thrush W.A. // Proc. Roy. Soc. L. 1975. Vol. A346. P. 121-136.
190. Gedanken A. // Chem. Phys. Letts. 1984. Vol. 110, N 6. P. 626-629.
191. Gillespie G.D., Khan A.U., Wahl A.C. e.a. // J. Chem. Phys. Vol. 63, N 8. P. 3425-3444.
192. Gilmore F.J. // J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer. 1965. Vol. 5, N 2. P. 369-389.
193. Givertz S. C., Balint-Kurti G. G. // J. Chem. Soc. Faraday. Trans. II. 1986. Vol. 82, N 8. P. 1231-1242.
194. Glass-Maujean M., Guyon P. M., Breton J. // Phys. Rev. A. 1986. Vol. 33, N 1. P. 346-350.
195. Glass-Maujean M., Breton J., Guyon P. M. // Chem. Phys. Letts. 1979. Vol. 63, N 3. P. 591-595.
196. Goddard W. A. III, Hunt W. J. // Ibid. 1974. Vol. 24, N 4. P. 464-471.
197. Golde O. F., Thrush B. A. // Proc. Roy. Soc. 1972. Vol. A330. P. 79-85.
198. Golde M. F., Thrush B. A. // Ibid. 1972. Vol. A330. P. 121-130.
199. Golde M. F., Roche A. E., Kaufman F. // J. Chem. Phys. 1973. Vol. 59, N 8. P. 3953-3959.
200. Goldfield E. M., Houston P. L., Ezra G. S. // Ibid. 1986. Vol. 84, N 6. P. 3120-3129.
201. Gole J. L., MacGrave J. L. // J. Molec. Spectrosc. 1972. Vol. 42, N 1. P. 65-86.
202. Golomb D., Watanabe K., Mormo F. F. // J. Chem. Phys. 1962. Vol. 36, N 4. P. 958-960.
- 202a. Golomb D., Good R. E. // Ibid. 1968. Vol. 49, N 9. P. 4176-4180.
203. Golomb D., Browne J. H. // Ibid. 1975. Vol. 63, N 12. P. 5246-5251.
204. Goodeve C. F., Kats S. // Proc. Roy. Soc. L. 1939. Vol. A172. P. 432-444.
205. Gordon R. D., Innes K. K. // J. Chem. Phys. 1979. Vol. 71, N 7. P. 2824-2839.
206. Greenblatt G. D., Wiesenfeld J. R. // Ibid. 1983. Vol. 78, N 8. P. 4924-4928.
207. Griggs M. // Ibid. 1968. Vol. 49, N 2. P. 857-859.
208. Gross R. W. F., Cohen N. // Ibid. 1968. Vol. 48, N 6. P. 2582-2588.
209. Grunewald A. U., Gericke K.-H., Comes F. J. // Chem. Phys. Letts. 1987. Vol. 133, N 6. P. 501-506.
210. Guest J. A., Lee L. C. // J. Phys. B. 1981. Vol. 14, N 18. P. 3401-3413.
211. Guest J. A., O'Halloran M. A., Zare R. N. // Chem. Phys. Letts. 1984. Vol. 103, N 4. P. 261-265.
212. Gutler P., Saile V., Koch E. E. // Ibid. 1977. Vol. 48, N 2. P. 245-250.
213. Guyon P. O., Breton J., Glass-Maujean M. // Ibid. 1979. Vol. 68, N 2-3. P. 314-319.
214. Hall G. E., Sivakumar N., Houston P. L. // J. Chem. Phys. 1986. Vol. 84, N 4. P. 2120-2128.
215. Hall T. C., Blacet F. E. // Ibid. 1952. Vol. 20, N 11. P. 1745-1749.
216. Hallin K.-E. J., Merer B. J. // Canad. J. Phys. 1976. Vol. 54, N 11. P. 1157-1171.
217. Halsteade C. J., Thrush B. A. // Proc. Roy. Soc. L. 1965. Vol. A295. P. 380-398.
218. Havey M. D., Wright J. J. // J. Chem. Phys. 1978. Vol. 68, N 10. P. 4754-4756.
209. Hawkins W. G., Houston P. L. // Ibid. 1980. Vol. 73, N 1. P. 297-302.
220. Haugen H. K., Veitz E., Leone S. R. // J. Chem. Phys. 1985. Vol. 83, N 7. P. 3402-3412.
221. Hay P. J., Dunning T. H. Jr., Goddard W. A. III // Ibid. 1975. Vol. 62, N 10. P. 3912-3924.
222. Hay P. J., Pack R. T., Walker R. B. e. a. // J. Phys. Chem. 1982. Vol. 86, N 8. P. 862-865.
223. Hay P. J., Cartwright J. C. // Chem. Phys. Letts. 1976. Vol. 41, N 1. P. 80-83.
224. Heaven M. C., Clyne M. A. A. // J. Chem. Soc. Faraday. Trans. II. 1982. Vol. 78, N 8. P. 1339-1343.
225. Heaven M. C. // Chem. Soc. Rev. 1986. Vol. 15, N 4. P. 405-448.
226. Hedges R. M. Jr., Skodje R. T., Robondo F. e. a. // ACS Symposium N 263. Resonances in Electron-Molecule Scattering van der Waals Complexes, and Reactive Dynamics Ed. D. G. Truhlar. 1984. P. 323-326.
227. Heller E. J. // J. Chem. Phys. 1978. Vol. 68, N 8. P. 3891-3896.
228. Hemenway C. D., Lindeman T. G., Wiesenfeld J. R. // J. Chem. Phys. 1979. Vol. 70, N 7. P. 3650-3661.
- 228a. Henderson S. D., Tellighuisen J. // Chem. Phys. Letts. 1984. Vol. 112, N 6. P. 543-546.
229. Herzberg G., Hugo T. J., Tilford S. G. e. a. // Canad. J. Phys. 1970. Vol. 48, N 24. P. 3004-3015.
230. Hess W. P., Leone S. R. // J. Chem. Phys. 1987. Vol. 86, N 7. P. 3773-3780.
231. Hiraya A., Shotabake K., Donovan R. J. e. a. // J. Chem. Phys. 1988. Vol. 88, N 1, P. 52-57.
232. Hirst D. M., Guest M. F. // Molecular Physics. 1980. Vol. 41, N 6. P. 1483-1491.
233. Holland R., Lyman J. L. // J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer. 1987. Vol. 38, N 1. P. 79-80.
234. Hsu Y.-C., Smith M. A., Wallace C. // Chem. Phys. Letts. 1984. Vol. 111, N 3. P. 219-225.
235. Huebner R. H., Celotta R. J., Mielzarek S. R. e. a. // J. Chem. Phys. 1975. Vol. 63, N 10. P. 4490-4494.
236. Huber K.-P., Vervloet M. // J. Molec. Spectrosc. 1988. Vol. 129, N 1. P. 1-23.
237. Hubin-Franskin M.-J., Delwich J., Poulin A. // J. Chem. Phys. 1983. Vol. 79, N 3. P. 1200-1212.
238. Hurtunian R. A., Thompson W. P., Hewitt E. W. // J. Chem. Phys. 1966. Vol. 44, N 5. P. 1765-1769.
239. Illies A. J., Takacs G. A. // J. Photochem. 1976/1977. Vol. 6, N 1. P. 35-42.
240. Inn E. C. Y., Watanabe K., Zellikoff M. // J. Chem. Phys. 1953. Vol. 21, N 10. P. 1648-1650.
241. Inn E. C. Y., Hermeil J. M. // J. Atmosph. Sci. 1971. Vol. 28, N 6. P. 838-841.
242. Inn E. C. Y. // J. Geophys. Res. 1972. Vol. 77, N 10. P. 1991-1993.
243. Ishiwata T., Fujiwara I., Shinzawa T. // J. Chem. Phys. 1983. Vol. 79, N 10. P. 4779-4787.
244. Ishiwata T., Ohtoshi H., Sakaki M. e. a. // Ibid. 1984. Vol. 80, N 4. P. 1411-1416.
245. Ishiwata T., Shinzawa T., Kusayanagi T. e. a. // Ibid. 1985. Vol. 82, N 4. P. 1788-1791.
246. Ishiwata T., Tokunaga A., Shinzawa T. e. a. // J. Molec. Spectrosc. 1986. Vol. 117, N 1. P. 89-101.
247. Ishiwata T., Hara T., Ohi K. e. a. // J. Chem. Phys. 1987. Vol. 87, N 5. P. 2513-2521.
248. Ivancic M., Hager J., Shafrin W. // Ibid. 1983. Vol. 78, N 11. P. 6531-6540.
249. Jenouvrier A., Coquart B., Merienne M. F. // J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer. 1986. Vol. 36, N 4. P. 349-354.
250. Johnston H. S., Bertin H. J. Jr. // J. Molec. Spectrosc. 1959. Vol. 3, N 8. P. 683-696.
251. Johnston H. S., Selwyn G. S. // Geophys. Res. Letts. 1975. Vol. 2, N 12. P. 549-551.
252. Julliene P. S., Krauss M. // J. Molec. Spectrosc. 1975. Vol. 56, N 2. P. 270-308.
253. Julliene P. S. // Ibid. 1976. Vol. 63, N 1. P. 60-79.
254. Kajimoto O., Cvetanovich R. J. // Chem. Phys. Letts. 1976. Vol. 37, N 3. P. 533-536.
255. Kanamori H., Hirota E. // J. Chem. Phys. 1987. Vol. 86, N 7. P. 3901-3905.
256. Kawasaki M., Kasatahi K., Sato H. e. a. // Chem. Phys. 1982. Vol. 73, N 3. P. 377-382.
257. Kerr E., McDonald M., Donovan R. J. e. a. // J. Photochem. 1985. Vol. 31, N 2-3. P. 149-155.
258. Keyser L. F., Kaufman G., Zirf B. C. // J. Chem. Phys. 1971. Vol. 54, N 1. P. 355-363.
259. King G. W., Richardson A. W. // J. Molec. Spectrosc. 1986. Vol. 21, N 34. P. 339-352.
260. King G. W., Littlewood I. M., Robins J. R. // Chem. Phys. 1981. Vol. 56, N 2. P. 145-156.
- 260a. King G. W., Littlewood I. M., Robins J. R. // Ibid. 1982. Vol. 68, N 1, 2. P. 129-136.
- 260b. King G. W., Littlewood I. M., Robins J. R. // Ibid. 1981. Vol. 62, N 3. P. 359-367.
261. Kistiakowsky G. B. // J. Amer. Chem. Soc. 1930. Vol. 52, N 1. P. 102-108.
262. Kitamura M., Kondow T., Kuchitsu K. // J. Chem. Phys. 1985. Vol. 82, N 11. P. 4986-4990.
263. Kitamura M. L., Kondow T., Kuchitsu K. e. a. // Chem. Phys. Letts. 1985. Vol. 118, N 2. P. 130-133.
264. Klemm R. B., Glicker S., Stief L. J. // Ibid. 1975. Vol. 33, N 3. P. 512-517.
265. Klotz R., Peyerimhoff S. J. // Molecular Physics. 1986. Vol. 57, N 3. P. 573-594.
266. Knockel H., Tiemann E., Zaglowek D. // J. Molec. Spectrosc. 1981. Vol. 85, N 1. P. 225-231.
267. Koffend J. B., Sibai A. M., Basic R. // J. Phys. Paris. 1982. Vol. 43, N 11. P. 1639-1651.
268. Krautwald H. J., Schnieder L., Welge K.-H. // Faraday Disc. Chem. Soc. 1986. N 82. P. 99-110.
269. Krezenski D. C., Simonaitis R., Heicklen J. // Planet. Space. Sci. 1971. Vol. 19, N 12. P. 1701-1703.
270. Lahmati F., Lardeux C., Solgadi D. // J. Chem. Phys. 1982. Vol. 77, N 1. P. 275-282.
271. Lahmati F., Lardeux C., Solgadi D. // J. chim. phys. et phys.-chim. biol. 1983. Vol. 80, N 10. P. 705-709.
272. Lalo G., Vermeil C. // J. Photochem. 1975. Vol. 3, N 6. P. 441-454.



273. Lalo-Kouilsky G., Vermeil C. // Ibid. 1982. Vol. 19, N 1. P. 109–121.  
 274. Lambert M., Callen B., Dugan H. e. a. // Chem. Phys. Letts. 1987. Vol. 139, N 1. P. 45–48.  
 275. Lawley K. P., Macdonald M. A., Donovan R. J. e. a. // Ibid. 1982. Vol. 92, N 8. P. 322–328.  
 276. Lawrence G. M. // J. Chem. Phys. 1972. Vol. 56, N 7. P. 3435–3442.  
 277. Lawrence G. M. // Ibid. 1972. Vol. 57, N 12. P. 5616–5617.  
 278. Lawrence G. M., McEwan M. J. // J. Geophys. Res. 1973. Vol. 78, N 34. P. 8314–8319.  
 279. LeCalve J., Castex O. C., Haaks D. e. a. // Nuovo cimento. 1981. Vol. 63b, N 1. P. 25–275.  
 280. LeClerc B., Poulin A., Roy D. // J. Chem. Phys. 1981. Vol. 75, N 11. P. 5329–5348.  
 281. Lee L. C., Quest J. A. // J. Phys. B. 1981. Vol. 14, N 18. P. 3415–3421.  
 282. Lee L. C., Judge D. L. // J. Chem. Phys. 1975. Vol. 63, N 7. P. 2782–2786.  
 283. Lee L. C., Slinger T. F., Black G. e. a. // Ibid. 1977. Vol. 67, N 12. P. 5602–5606.  
 284. Lee L. C. // Ibid. 1980. Vol. 72, N 8. P. 4334–4340.  
 285. Lee L. C. // Ibid. N 12. P. 6414–6421.  
 286. Lee L. C., Black G., Sharpless R. L. e. a. // Ibid. 1980. Vol. 73, N 1. P. 256–258.  
 287. Lee L. C., Chiang C. C. // Ibid. 1982. Vol. 76, N 9. P. 4462–4467.  
 288. Lee L. C., Chiang C. C. // Chem. Phys. Letts. 1982. Vol. 92, N 4. P. 425–429.  
 289. Lee L. C., Suto M. // J. Chem. Phys. 1984. Vol. 80, N 10. P. 4718–4726.  
 290. Lee L. C., Suto M., Tang K. Y. // Ibid. 1988. Vol. 84, N 10. P. 5277–5284.  
 291. Lee L. C., Suto M. // Chem. Phys. 1986. Vol. 110, N 1. P. 161–169.  
 292. Lendi K. // Ibid. 1980. Vol. 46, N 1–2. P. 176–190.  
 293. Lenzi M., Okabe H. // Berichte. Bunsenges. Phys. Chemie. 1968. Bd 72, N 2. S. 168–173.  
 294. LeRoy R. J., MacDonald R. G., Burns G. // J. Chem. Phys. 1976. Vol. 65, N 4. P. 1485–1500.  
 295. Letzelter G., Eidelsberg M., Rostas F. e. a. // Chem. Phys. 1987. Vol. 114, N 2. P. 273–288.  
 296. Lewis B. R., Berzing L., Carver J. H. e. a. // J. Quant Spectrosc. Rad. Transfer. 1985. Vol. 34, N 5. P. 405–415.  
 297. Lin C.-L., DeMore W. B. // J. Photochem. 1973. Vol. 2, N 2. P. 161–164.  
 298. Lindeman T. G., Wiesenfeld J. R. // J. Chem. Phys. 1979. Vol. 70, N 6. P. 2882–2888.  
 299. Lipsky S. // Ibid. 1976. Vol. 65, N 9. P. 3792–3800.  
 300. Loftus A., Krupenie // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1977. Vol. 6, N 1. P. 113–307.  
 301. Lu R., Halpern J. B., Jackson W. M. // J. Phys. Chem. 1984. Vol. 88, N 16. P. 3419–3425.  
 302. Macpherson M. T., Simons J. P. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1979. Vol. 75, N 11. P. 1572–1592.  
 303. Malerich R. J., Scalou J. N. // Chem. Phys. 1986. Vol. 110, N 2–3. P. 303–313.  
 304. Mandelman M., Carrington T., Young R. A. // J. Chem. Phys. 1973. Vol. 58, N 1. P. 84–90.  
 305. Masuko H., Morioka I., Nakamura M. e. a. // Canad. J. Phys. 1979. Vol. 57, N 5. P. 745–760.  
 306. Mayhew C., Baig M. A., Connerade J. P. // J. Phys. B. 1983. Vol. 16, N 24. P. L753–L763.  
 307. Mayhew C., Connerade J. P., Baig M. A. // Ibid. 1986. Vol. 19, N 24. P. 4119–4159.  
 308. McCarty M. I., Vaida V. // J. Phys. Chem. 1986. Vol. 90, N 28. P. 6759–6761.  
 309. McCrary V. B., Zakheim D., Russel J. A. e. a. // J. Chem. Phys. 1985. Vol. 83, N 7. P. 3481–3490.  
 310. McEwan M. J., Lawrence G. M., Poland H. B. // Ibid. 1974. Vol. 61, N 7. P. 2857–2859.  
 311. McDermid I. S. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1981. Vol. 77, N 3. P. 519–530.  
 312. McGrath W. D., McGarvey J. J. // Planet. Space Sci. 1967. Vol. 15, N 3. P. 427–455.  
 313. McNeal J., Durana S. C. // J. Chem. Phys. 1969. Vol. 51, N 7. P. 2955–2960.  
 314. Mentall J. E., Gentjeu E. P. // Ibid. 1970. Vol. 52, N 11. P. 5641–5645.  
 315. Menzinger O. // Adv. in. Chem. Phys. 1980. Vol. 42. P. 1–62.  
 316. Mikami N., Kasahara H., Ito M. // Chem. Phys. Letts. 1981. Vol. 83, N 3. P. 488–492.  
 317. Moeller T., Jordan B., Guttler P. e. a. // Chem. Phys. 1983. Vol. 76, N 2. P. 295–306.  
 318. Moeller T., LeCalve J., Castex M. C. e. a. // Vac. Uv'violet Radiat. Phys. VUV. VII. Proc. 7th Intern. Conf. Vol. 6. Bristol, Jerusalem, 1984. P. 374–376.  
 319. Moore D. S., Bomse S. S., Valentini J. J. // J. Chem. Phys. 1983. Vol. 79, N 4. P. 1745–1750.  
 320. Morse M. D., Freed K. F., Band Y. B. // Ibid. 1979. Vol. 70, N 8. P. 3620–3629.  
 321. Moser M. D., Weitz E., Schatz G. S. // Ibid. 1983. Vol. 78, N 2. P. 757–766.  
 322. Mulliken R. S. // Phys. Rev. 1934. Vol. 46, N 6. P. 549–571.  
 323. Mulliken R. S. // J. Chem. Phys. 1971. Vol. 55, N 1. P. 288–309.

324. Mulliken R. S. // Ibid. P. 309–314.  
 325. Myer J. N., Samson J. A. R. // Ibid. 1970. Vol. 52, N 2. P. 716–718.  
 326. Myers B. F., Bartle I. R. // Ibid. 1967. Vol. 47, N 5. P. 1783–1792.  
 327. Myers N. F., Bartle I. R. // Ibid. 1968. Vol. 48, N 9. P. 3935–3944.  
 328. Nadler I., Reissler H., Wittig C. // Chem. Phys. Letts. 1984. Vol. 103, N 86. P. 451–457.  
 329. Nadler I., Mahgeleffen D., Reissler H. e. a. // J. Chem. Phys. 1985. Vol. 82, N 9. P. 3885–3893.  
 330. Nagata T., Kondow T., Ozaki Y. e. a. // Chem. Phys. 1981. Vol. 57, N 1. P. 45–53.  
 331. Nakata R. S., Watanabe K., Matsunaga F. M. // Sci. Light. 1965. Vol. 14, N 1. P. 54–71.  
 332. Nakayama T., Kitamura M. J., Watanabe K. // J. Chem. Phys. 1959. Vol. 30, N 5. P. 1180–1186.  
 333. Natanson G. A. // Acta Physicochimica USSR. 1939. Vol. 11, N 4. P. 521–526.  
 334. Nee J. B., Suto N., Lee L. C. // J. Chem. Phys. 1985. Vol. 83, N 4. P. 2001–2003.  
 335. Nee J. B., Suto M., Lee L. C. // J. Phys. B. 1985. Vol. 18, N 10. P. L293–L294.  
 336. Nee J. B., Suto M., Lee L. C. // J. Chem. Phys. 1986. Vol. 85, N 2. P. 719–724.  
 337. Nee J. B., Suto M., Lee L. C. // Ibid. 1986. Vol. 85, N 9. P. 4919–4924.  
 338. Noxon J. F. // Ibid. 1962. Vol. 36, N 4. P. 926–940.  
 339. Noyes W. A., Leyghton P. A. // The Photochemistry of Gases. N. Y.: Dover Publish., 1966.  
 340. Oldman R. J., Sander R. K., Wilson K. R. // J. Chem. Phys. 1975. Vol. 63, N 10. P. 4252–4260.  
 341. Ondrey G. S., Kaufer S., Bersohn R. // Ibid. 1983. Vol. 79, N 1. P. 179–184.  
 342. Perrot J. P., Broyer M., Chevaleyre J. e. a. // J. Molec. Spectrosc. 1983. Vol. 98, N 1. P. 161–167.  
 343. Persch G., Vedder H. J., Demtrodder W. // Chem. Phys. 1986. Vol. 105, N 3. P. 471–479.  
 344. Petersen A. B., Smith I. W. M. // Ibid. 1978. Vol. 30, N 3. P. 407–413.  
 345. Peyerimhoff S. D., Buenker // Ibid. 1981. Vol. 57, N 3. P. 279–296.  
 346. Pique J. P., Basic R., Hartmann e. a. // J. Physique (Paris). 1983. N 3. P. 347–351.  
 347. Pitts W. M., Baronavski A. P. // Chem. Phys. Letts. 1980. Vol. 71, N 3. P. 395–399.  
 348. Porter G. // Disc. Faraday Soc. 1962. N 37. P. 198–204.  
 349. Pravilov A. M., Smirnova L. G., Vilesov A. F. // Chem. Phys. Letts. 1984. Vol. 109, N 4. P. 343–346.  
 350. Pravilov A. M., Smirnova L. G., Vilesov A. F. // Ibid. 1988. Vol. 144, N 5–6. P. 469–472.  
 351. Preston K. F., Cvetanovic R. J. // J. Chem. Phys. 1966. Vol. 45, N 8. P. 2888–2899.  
 352. Rabalais J. W., McDonald J. M., Sherr V. E. e. a. // Chem. Rev. 1971. Vol. 71, N 1. P. 73–108.  
 353. Roberge R., Salahub D. R. // J. Chem. Phys. 1979. Vol. 70, N 3. P. 1177–11186.  
 354. Rohlfing E. A., Valentini J. // Ibid. 1985. Vol. 83, N 2. P. 521–528.  
 355. Rommand J. // Ann. Phys. Paris. 1949. Vol. 4. P. 527–592.  
 356. Roncin J. Y., Launay F., Larzilliere M. // Phys. Rev. Letts. 1984. Vol. 53, N 2. P. 159–162.  
 357. Roy C. L., Dreyer J. W., Perner D. // J. Chem. Phys. 1975. Vol. 63, N 5. P. 2131–2134.  
 358. Rudolf R. N., Inn E. C. Y. // J. Geophys. Res. 1981. Vol. C86, N 10. P. 9891–9894.  
 359. Russel J. A., McLaren I. A., Jackson W. M. e. a. // J. Phys. Chem. 1987. Vol. 91, N 12. P. 3248–3253.  
 360. Sach R. S. // Intern. J. Radiat. Phys. Chem. 1971. Vol. 3, N 1. P. 45–53.  
 361. Sadeghi N., Setser D. W. // Chem. Phys. Letts. 1981. Vol. 77, N 2. P. 304–308.  
 362. Sadeghi N., Setser D. W. // J. Chem. Phys. 1983. Vol. 79, N 6. P. 2710–2726.  
 363. Salama A., Hasted J. B. // J. Phys. 1976. Vol. 9, N 11. P. L333–L336.  
 364. Saute M., Aubert-Frecon M. // J. Chem. Phys. 1982. Vol. 77, N 11. P. 5636–5646.  
 365. Saxon R. P., Liu B. // Ibid. 1977. Vol. 67, N 12. P. 5432–5441.  
 366. Saxon R. P., Liu B. // Ibid. 1980. Vol. 73, N 2. P. 876–880.  
 367. Segal G. A., Wolf K. // Chem. Phys. 1981. Vol. 56, N 3. P. 321–326.  
 368. Selwyn J. E., Steinfeld J. I. // Chem. Phys. Letts. 1969. Vol. 4, N 4. P. 217–220.  
 368a. Serry D. J., Britton D. // J. Phys. Chem. Vol. 68, N 8. P. 2263–2266.  
 369. Schinke R., Engel V. // Chem. Phys. Letts. 1986. Vol. 124, N 6. P. 504–508.  
 370. Shapiro J., Breit G. // Phys. Rev. 1969. Vol. 113, N 1. P. 179–186.  
 371. Shapiro M., Bersohn R. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1982. Vol. 33. P. 409–442.  
 372. Shemansky D. E. // J. Chem. Phys. 1972. Vol. 56, N 4. P. 1582–1587.  
 373. Shemansky D. E. // Ibid. 1969. Vol. 51, N 2. P. 689–700.  
 374. Sidhu K. S., Szizmadia I. G., Strauss O. P. e. a. // J. Amer. Chem. Soc. 1966. Vol. 88, N 11. P. 2412–2417.



375. Slack M., Grillo A. // Combustion and Flame. 1985. Vol. 59, N 2. P. 189-196.
376. Slinger T. G. // J. Chem. Phys. 1966. Vol. 45, N 11. P. 4127-4131.
377. Slinger T. G., Sharpless R. L., Black G. // Ibid. 1974. Vol. 61, N 12. P. 5022-5027.
378. Slinger T. G., Sharpless R. L., Black G. // Ibid. 1977. Vol. 67, N 11. P. 5317-5323.
379. Slinger T. G., Black G. // Ibid. 1978. Vol. 68, N 4. P. 1844-1849.
380. Slinger T. G. // Ibid. Vol. 69, N 11. P. 4779-4791.
381. Slinger T. G., Black G. // Ibid. 1982. Vol. 77, N 5. P. 2432-2437.
382. Slinger T. G., Cosby P. S. // J. Phys. Chem. 1988. Vol. 92, N 2. P. 267-282.
383. Sne O., Chenslovsky O. // Chem. Phys. Letts. 1986. Vol. 130, N 6. P. 487-482.
384. Solgadi D., Lahmani F., Lardeux C. e. a. // Chem. Phys. 1983. Vol. 79, N 2. P. 225-233.
385. Sponer H. J., Bonner L. J. // J. Chem. Phys. 1946. Vol. 8, N 1. P. 33-37.
386. Steinfeld J. I., Klemperer W. // Ibid. 1965. Vol. 42, N 10. P. 3475-3497.
387. Steinfeld J. I. // Ibid. 1966. Vol. 44, N 7. P. 2740-2749.
388. Steinfeld J. I. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1984. Vol. 13, N 2. P. 445-553.
389. Stephan k.-H., Comes F. J. // Chem. Phys. Letts. 1979. Vol. 65, N 2. P. 251-256.
390. Stephan-Rossbach K.-H., Comes F. J. // Chem. Phys. 1983. Vol. 80, N 1. P. 121-128.
391. Stevens W. J., Krause M. // J. Chem. Phys. 1982. Vol. 77, N 3. P. 1368-1372.
392. Stief L. J., Walter A. P., Klemm R. B. // Ibid. 1975. Vol. 62, N 10. P. 4000-4008.
393. Strickler S. J., Berg R. A. // Ibid. 1962. Vol. 37, N 4. P. 814-822.
394. Suto M., Day R. L., Lee L. C. // J. Phys. B. 1982. Vol. 15, N 22. P. 4165-4174.
395. Sutoh M., Morioka Y., Nakamura N. // J. Chem. Phys. 1980. Vol. 72, N 1. P. 20-24.
396. Taherian M. R., Slinger T. G. // Ibid. 1985. Vol. 83, N 12. P. 6246-6250.
397. Tamres M., Duekerson W. K., Goodenow J. M. // J. Phys. Chem. 1968. Vol. 72, N 3. P. 966-970.
398. Tanaka Y., Jursa A. S., LeBlanc E. J. // J. Chem. Phys. 1960. Vol. 32, N 4. P. 1199-1205.
399. Tanaka Y., Jursa A. S., LeBlanc E. J. // Ibid. 1960. Vol. 32, N 4. P. 1205-1214.
400. Tanaka Y., Inn E., Watanabe H. // Ibid. 1953. Vol. 21, N 10. P. 1651-1653.
401. Teichel C., Marlieu J. P. // Chem. Phys. Letts. 1977. Vol. 49, N 1. P. 152-156.
402. Tellinghuisen J., Albitron D. L. // Ibid. 1975. Vol. 31, N 1. P. 91-96.
403. Tellinghuisen J. // J. Chem. Phys. 1982. Vol. 76, N 10. P. 4735-4744.
- 403a. Tellinghuisen J. // J. Molec. Spectrosc. 1982. Vol. 94, N 2. P. 231-252.
404. Tellinghuisen J. // J. Phys. Chem. 1983. Vol. 87, N 25. P. 5136-5140.
405. Tellinghuisen J. // J. Chem. Phys. 1985. Vol. 82, N 9. P. 4012-4016.
406. Tellinghuisen J., Phillips L. F. // J. Phys. Chem. 1986. Vol. 90, N 21. P. 5108-5120.
407. Tellinghuisen J., Charkraborty D. K. // Chem. Phys. Letts. 1987. Vol. 134, N 6. P. 565-570.
408. Theodorakopoulos G., Nicolaides C. A., Buenker R. J. e. a. // Chem. Phys. Letts. 1982. Vol. 89, N 2. P. 164-170.
409. Thrush B. A. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1968. Vol. 13. P. 371-388.
410. Thrush B. A., Wild A. H. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1972. Vol. 68. P. 2023-2030.
411. Thrush B. A. // Spectroscopy of the Excited States. Ed. B. di Bartilo. N. Y. e. a. : Plenum Press, 1978. P. 175-204.
412. Tsurubuchi S. // Chem. Phys. 1975. Vol. 10, N 2-3. P. 335-344.
413. Uselman W. M., Lee E. K. C. // J. Chem. Phys. 1976. Vol. 64, N 8. P. 3457-3482.
414. Vanpee M., Hill R. D., Kineyko W. R. // AIAA Journal. 1971. Vol. 9, N 1. P. 135-139.
415. Vasudevan R., Grein F. // J. Molec. Spectrosc. 1977. Vol. 66, N 1. P. 18-29.
416. Veen G. N. A. van, Mohamed K. A., Baller T. e. a. // Chem. Phys. 1983. Vol. 74, N 2. P. 261-274.
417. Veen N. van, Brewer P., Das P. e. a. // Ibid. 1983. Vol. 79, N 9. P. 4295-4301.
418. Venkateswarlu P. // Canad. J. Phys. 1970. Vol. 48, N 9. P. 1055-1080.
419. Venkateswarlu P. // Ibid. 1975. Vol. 53, N 8. P. 812-824.
420. Vernoek F. N., Janiels F. // J. Amer. Chem. Soc. 1931. Vol. 53, N 4. P. 1250-1263.
421. Vique J., Brouer M., Lehmann J. C. // J. Chem. Phys. 1975. Vol. 62, N 12. P. 4941-4947.
422. Vique J., Broyer M., Lehmann J. C. // J. Physique. Paris. 1981. Vol. 42, N 7. P. 937-947.
423. Vique J., Broyer M., Lehmann J. C. // Ibid. 1981. Vol. 42, N 7. P. 949-959.
424. Vique J., Briyer M., Lehmann J. C. // Ibid. 1981. Vol. 42, N 7. P. 961-978.
425. Viswanathan K. S., Sur A., Tellinghuisen J. // J. Molec. Spectrosc. 1981. Vol. 86, N 4. P. 393-405.
426. Viswanathan K. S., Tellinghuisen J. // Ibid. 1983. Vol. 101, N 2. P. 285-299.
427. Wang H., Felps W. S., McGlynn S. P. // J. Chem. Phys. 1977. Vol. 67, N 6. P. 2614-2628.
428. Warneck P., Marto F. F., Sullivan J. O. // Ibid. 1964. Vol. 40, N 4. P. 1132-1136.
429. Washida N., Mori Y., Tanaka I. // Ibid. 1971. Vol. 54, N 3. P. 1119-1122.
430. Wayne R. P. // Nature. 1964. Vol. 203. P. 516-517.
431. Welge K. H., Atkinson R. // J. Chem. Phys. 1976. Vol. 64, N 2. P. 531-538.
432. Wilkinson J. P. T., MacDonald M., Donovan R. J. // J. Photochem. 1986. Vol. 35, N 2. P. 123-131.
433. Wine P. H., Ravishankara A. R. // Chem. Phys. 1982. Vol. 69, N 3. P. 365-373.
434. Winter N. P., Bender C. F., Goddard W. A. III. // Chem. Phys. Letts. 1973. Vol. 20, N 8. P. 489-492.
435. Wolf P. J., Glover J. H., Hanko L. e. a. // J. Chem. Phys. 1985. Vol. 82, N 5. P. 2321-2329.
436. Woosley G. A., Lee D. H., Slafer W. D. // Ibid. 1977. Vol. 67, N 3. P. 1220-1224.
- 436a. Yang S. C., Freedman A., Kawasaki M. e. a. // Ibid. 1980. Vol. 72, N 7. P. 4058-4062.
437. Yagi S., Hikida T., Mori I. // Chem. Phys. Letts. 1978. Vol. 56, N 1. P. 113-116.
438. Young R. A., Sharpless R. L. // J. Chem. Phys. 1963. Vol. 33, N 4. P. 1071-1102.
439. Young R. A., Black G. // Ibid. 1966. Vol. 44, N 10. P. 3741-3751.
440. Young R. A., Black G., Slinger T. G. // Ibid. 1968. Vol. 49, N 1. P. 4769-4778.
441. Zelikoff M., Watanabe K., Inn E. C. Y. // Ibid. 1953. Vol. 21, N 10. P. 1643-1647.
442. Вилесов А. Ф., Правилон А. М., Смирнова Л. Г. // Оптика и спектроскопия. 1987. Т. 62, вып. 3. С. 498-502.
443. Вилесов А. Ф., Матвеев А. А., Правилон А. М. // III Всесоюзное совещание по хемилюминесценции. Тезисы докладов. Рига: Изд-во Латвийского университета, 1990. С. 197.
444. Beswick J. A., Glass-Maujean M. // Phys. Rev. A. 1987. Vol. 35, N 8. P. 3339-3349.
445. Billy N., Girard B., Gouedard G. e. a. // J. Chem. Phys. 1988. Vol. 89, N 2. P. 1196-1197.
446. Black J. F., Waldeck J. R., Zare R. N. // Ibid. 1990. Vol. 92, N 6. P. 3519-3538.
447. Bolhling R., Langen D., Schurath U. // Chem. Phys. 1989. Vol. 130, N 1-3. P. 419-432.
448. Bradburn G. R., Lilienfeld H. V. // J. Phys. Chem. 1988. Vol. 92, N 18. P. 5266-5270.
449. Brand J. C. D., Hoy A. R. // Appl. Spectroscopy Rev. 1987. Vol. 23, N 2-3. P. 285-328.
450. Brown S. W., Dowd C. J., Tellinghuisen J. // J. Molec. Spectrosc. 1988. Vol. 132, N 1. P. 178-192.
451. Cheung A. S.-C., Yoshino K., Esmond J. R. e. a. // J. Chem. Phys. 1990. Vol. 92, N 2. P. 842-849.
452. Coxon J. A., Hajigeorgiou P. G. // J. Molec. Spectrosc. 1989. Vol. 133, N 1. P. 45-60.
453. Dasari R. R., Dalby F. W. // J. Chem. Phys. 1990. Vol. 92, N 6. P. 3984-3986.
454. Egorov S. M., Pravilov A. M., Skorohodov V. A. // Chem. Phys. (to be published).
455. Effenhauger C. D., Felder P., Huber J. P. // Ibid. 1990. Vol. 142, N 2. P. 311-320.
456. Floch Le A., Rostas J., Rostas F. // Ibid. 1990. Vol. 142, N 2. P. 261-278.
457. Gadd G. E., Jusinski L. E., Slinger T. G. // J. Chem. Phys. 1989. Vol. 91, N 6. P. 3378-3383.
458. Geisen H., Neuschauffer D., Ottinger Ch. // Ibid. 1990. Vol. 92, N 1. P. 104-115.
459. Glass-Maujean M., Frolich H., Beswick J. A. // Phys. Rev. Lett. 1988. Vol. 61, N 2. P. 157-160.
460. Helm H., Cosby P. C. // J. Chem. Phys. 1989. Vol. 90, N 8. P. 4208-4215.
461. Hoy A. R., Taylor A. W. // J. Molec. Spectrosc. 1987. Vol. 126, N 2. P. 484-485.
462. Ishiwata T., Nakamura O., Obi K. e. a. // Canad. J. Chem. 1988. Vol. 66, N 8. P. 1824-1831.
463. Ishiwata T., Obi K., Tanaka I. // J. Chem. Phys. 1989. Vol. 91, N 6. P. 3306-3318.
464. Ishiwata T., Ishiguro A., Obi K. e. a. // Chem. Phys. Lett. 1989. Vol. 159, N 5-6. P. 594-598.
465. Koenders B. G., Koeckhoven S. M., Kuik G. J. e. a. // J. Chem. Phys. 1989. Vol. 91, N 10. P. 6042-6951.
466. Lewis B. R., Bersins L., Debman C. J. e. a. // J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer. 1988. Vol. 33, N 4. P. 271-282.
467. Marinelli W. J., Kessler W. J., Woodward A. M. // J. Chem. Phys. 1990. Vol. 92, N 3. P. 1796-1803.
468. Martinez E., Martinez M.T., Castano E. // J. Molec. Spectrosc. 1988. Vol. 128, N 2. P. 554-563.
469. Matsumi Y., Das P. K., Kawasaki M. // J. Chem. Phys. 1990. Vol. 92, N 3. P. 1696-1701.
470. McFeeters B. D., Walters E. A., Wolf P. J. // Ibid. 1989. Vol. 135, N 1. P. 1-21.
471. Miyawaki J., Tsuchizawa T., Yamanouchi K. e. a. // Chem. Phys. Lett. 1990. Vol. 165, N 2-3. P. 168-170.



472. Neuman B., Kuhl K., Weide K. e. a. // Ibid. 1990. Vol. 166, N 4. P. 385–390.  
 473. Park H., Li L., Chupka W. // J. Chem. Phys. 1990. Vol. 92, N 1. P. 61–64.  
 474. Partridge H., Langhoff S. R., Bauschdichter C. W., Jr. // Ibid. 1988. Vol. 88, N 5. P. 3174–3186.  
 475. Perram G. P., Davis S. K. // AIAA paper. 1988. N 2757. P. 1–11.  
 476. Peeters F., Croen J. van, Eisendrath H. // J. Phys. B. 1989. Vol. 22, N 16. P. 2541–2554.  
 477. Qian C. X. W., Ogai A., Iwata L. e. a. // J. Chem. Phys. 1990. Vol. 92, N 7. P. 4296–4307.  
 478. Schneider W., Moorgat G. K., Tyndall G. S. e. a. // J. Photochem. Photobiol. A. 1987. Vol. 40, N 2–3. P. 195–217.  
 479. Steadman J., Baer T. // J. Chem. Phys. 1989. Vol. 91, N 10. P. 6113–6119.  
 480. Strauss G. E., McBane G. C., Houston P. L. e. a. // Ibid. 1989. Vol. 90, N 10. P. 5364–5372.  
 481. Tashiro L. M., Ubachs W., Zare R. N. // J. Molec. Spectroscop. 1989. Vol. 138, N 1. P. 89–101.  
 482. Tellinghuisen J. // J. Chem. Phys. 1988. Vol. 89, N 10. P. 6150–6156.  
 483. Tiemann E., Kanamori H., Hirota F. // J. Chem. Phys. 1988. Vol. 88, N 4. P. 2457–2468.  
 484. Tsukiyama K., Kurematsu Y., Tsukakoshi M. e. a. // Chem. Phys. Lett. 1988. Vol. 152, N 6. P. 523–527.  
 485. Tsukiyama K., Munakata T., Tsukakoshi M. e. a. // Chem. Phys. 1988. Vol. 121, N 1. P. 55–62.  
 486. Wang J., WcKoy D. G., Blake A. I. e. a. // J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer. 1987. Vol. 38, N 1. P. 19–27.  
 487. Wedding A. B., Phelps A. V. // J. Chem. Phys. 1988. Vol. 89, N 5. P. 2965–2974.  
 488. Weide K., Schinke R. // Ibid. 1989. Vol. 90, N 12. P. 7150–7163.  
 489. Wildt J., Fink E. H., Biggs P. e. a. // Chem. Phys. 1989. Vol. 139, N 2–3. P. 401–407.  
 490. Wodtke A. M., Huwel L., Schuter H. e. a. // J. Chem. Phys. 1988. Vol. 89, N 4. P. 1929–1935.  
 491. Wormer J., Moller T., Stapenfeldt J. e. a. // Z. Phys. D. 1988. Bd 7, N 4. S. 383–395.  
 492. Wu M., Jonson P. M. // J. Chem. Phys. 1989. Vol. 90, N 1. P. 74–80.  
 493. Xie X., Schnieder W., Wallmeier H. e. a. // Ibid. 1990. Vol. 92, N 3. P. 1608–1616.  
 494. Xu Z., Kopplitz B., Wittig C. // J. Phys. Chem. 1988. Vol. 92, N 19. P. 5518–5523.  
 495. Yang X., Wodtke A. M. // J. Chem. Phys. 1989. Vol. 90, N 12. P. 7114–7117.  
 496. Young R. A., Bower R. D. // Ibid. 1990. Vol. 92, N 3. P. 1617–1619.  
 497. Yench A. J., Donovan R. J., Hopkirk A. e. a. // J. Phys. Chem. 1988. Vol. 92, N 19. P. 5523–5529.  
 498. Zhu Y.-F., Gordon R. J. // J. Chem. Phys. 1990. Vol. 92, N 5. P. 2897–2901.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие .....	3
Список наиболее часто используемых сокращений и обозначений .....	6
Введение .....	7
<b>Глава 1. Фотолиз свободных молекул.</b> .....	9
1.1. Определения .....	9
1.2. Общие закономерности фотопоглощения и спонтанных процессов распада возбужденных состояний молекул .....	16
1.2.1. Полные и электронные волновые функции. Адиабатическое приближение. "Замешивание" состояний. ....	17
1.2.2. Мультиплетность. Классификация "синглетных" и "триплетных" состояний в случае большого спин-орбитального взаимодействия .....	22
1.2.3. Правила отбора для оптических переходов .....	28
1.2.4. Поглощение. Интенсивность полос в поглощении. Сила осциллятора .....	32
1.2.5. Люминесценция. Радиационное время жизни .....	34
1.2.6. Принцип Франка – Кондона .....	36
1.2.7. "Замешивание" изознергетических связанных состояний. Внутренняя и интеркомбинационная конверсия. "Аномально большие" радиационные времена жизни .....	39
1.2.8. Электронная преддиссоциация и диабатический распад .....	44
1.2.9. Диссоциация, колебательная и вращательная преддиссоциация .....	52
<b>Глава 2. Газофазная хемилюминесценция в видимой и УФ-областях спектра.</b> .....	59
2.1. Определения .....	59
2.2. Общие закономерности рекомбинации с излучением. ....	64
2.2.1. Обращенная диссоциация, обращение преддиссоциации вращением, обращение колебательной преддиссоциации .....	64
2.2.2. Обращенная преддиссоциация .....	71
2.2.3. Трехчастичная рекомбинация с излучением .....	74
<b>Глава 3. Фотопроцессы в двухатомных молекулах.</b> .....	83
3.1. Общие сведения. ....	83
3.2. Водород H <sub>2</sub> .....	35
3.3. Азот N <sub>2</sub> .....	91
3.3.1. Общий обзор .....	91
3.3.2. Рекомбинация с излучением атомов азота .....	96
3.4. Кислород O <sub>2</sub> .....	106
3.4.1. Первичные процессы фотолиза O <sub>2</sub> .....	110
3.4.2. Рекомбинация с излучением атомов кислорода .....	113
3.5. Иод I <sub>2</sub> .....	116
3.5.1. Общий обзор .....	116
3.5.2. Первичные процессы фотолиза I <sub>2</sub> .....	125
3.5.3. Рекомбинация с излучением атомов иода. ....	136
3.6. Бром Br <sub>2</sub> .....	139
3.6.1 Первичные процессы фотолиза Br <sub>2</sub> .....	143
3.6.2. Рекомбинация с излучением атомов брома. ....	147



3.7. Хлор $\text{Cl}_2$ .....	149
3.7.1. Первичные процессы фотолиза $\text{Cl}_2$ .....	153
3.7.2. Рекомбинация с излучением атомов хлора .....	158
3.8. Фтор $\text{F}_2$ .....	162
3.9. Интергалогениды .....	164
3.9.1. Общий обзор .....	164
3.9.2. Монобромид иода $\text{IBr}$ .....	166
3.9.3. Монохлорид иода $\text{ICl}$ .....	174
3.9.4. Монофторид иода $\text{IF}$ .....	181
3.9.5. Монохлорид брома $\text{BrCl}$ .....	185
3.9.6. Монофторид брома $\text{BrF}$ .....	190
3.9.7. Монофторид хлора $\text{ClF}$ .....	193
3.10. Галогениды водорода .....	195
3.10.1. Общий обзор .....	195
3.10.2. Иодид водорода $\text{HI}$ .....	197
3.10.3. Бромид водорода $\text{HBr}$ .....	199
3.10.4. Хлорид водорода $\text{HCl}$ .....	202
3.10.5. Фторид водорода $\text{HF}$ .....	204
3.11. Монооксид углерода $\text{CO}$ .....	205
3.12. Монооксид азота $\text{NO}$ .....	211
3.12.1. Первичные процессы фотолиза $\text{NO}$ .....	215
3.12.2. Рекомбинация с излучением фрагментов $\text{NO}$ .....	217
Глава 4. Фотопроцессы в трехатомных молекулах .....	219
4.1. Пары воды $\text{H}_2\text{O}$ .....	219
4.2. Сероводород $\text{H}_2\text{S}$ ; селеноводород $\text{H}_2\text{Se}$ ; теллуридоводород $\text{H}_2\text{Te}$ .....	226
4.2.1. Общий обзор .....	226
4.2.2. Процессы фотораспада $\text{H}_2$ , $\text{H}_2\text{Se}$ , $\text{H}_2\text{Te}$ .....	228
4.3. Цианид водорода $\text{HCN}$ .....	229
4.4. Диоксид углерода $\text{CO}_2$ .....	233
4.4.1. Первичные процессы фотолиза $\text{CO}_2$ .....	235
4.4.2. Рекомбинация с излучением фрагментов $\text{CO}_2$ .....	241
4.5. Оксид азота $\text{N}_2\text{O}$ .....	244
4.6. Диоксид азота $\text{NO}_2$ .....	253
4.6.1. Первичные процессы фотолиза $\text{NO}_2$ .....	256
4.6.2. Рекомбинация с излучением фрагментов $\text{NO}_2$ .....	259
4.7. Озон $\text{O}_3$ .....	262
4.8. Диоксид серы $\text{SO}_2$ .....	267
4.9. Карбонилсульфид $\text{OCS}$ .....	273
4.10. Сероуглерод $\text{CS}_2$ .....	277
4.11. Нитрозилгалогениды .....	280
4.11.1. Хлористый нитрозил $\text{NOCl}$ .....	281
4.11.2. Бромистый нитрозил $\text{NOBr}$ .....	284
4.11.3. Фтористый нитрозил $\text{NOF}$ .....	284
4.12. Галогенцианы .....	285
4.12.1. Иодистый циан $\text{ICN}$ .....	290
4.12.2. Бромистый циан $\text{BrCN}$ .....	292
4.12.3. Хлористый циан $\text{ClCN}$ .....	293
4.12.4. Фтористый циан $\text{FCN}$ .....	293
Приложение .....	294
Дополнение .....	322
Список литературы .....	337

Научное издание

Правилов Анатолий Михайлович

## ФОТОПРОЦЕССЫ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГАЗАХ

Заведующий редакцией Е. В. Сатарова

Редактор З. Д. Андренко

Художественный редактор А. Л. Вульфсон

Художник обложки В. Ф. Громов

Технические редакторы М. А. Канониди, Л. А. Волкова

Корректор Н. И. Курдюкова

ИБ № 2980

Набор выполнен в издательстве. Подписано в печать с оригинала-макета 19.09.91.  
Формат 60 x 88 1/16. Бумага офсетная № 2. Печать офсетная. Усл. печ. л. 21,56.

Усл. кр.-отт. 21,80. Уч.-изд. л. 20,01. Тираж 500 экз. Заказ 2710. С 259.

Энергоатомиздат, 113/14, Москва, М-114, Шлюзовая наб., 10.

Отпечатано в Московской типографии № 9 НПО "Всесоюзная книжная палата"  
Министерства печати и информации Российской Федерации  
109033, Москва, Волочаевская ул., 40.